THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

Q. 540.5
CC
v. 87

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

87. JAHRGANG (5. FOLGE. 20. JAHRGANG) 1916. I.

ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ
SEITE 1—594.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1916.

Q. 540.5
CC,
V.87,

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

25675
N
Sec

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 1.** **5. Januar.**

Anorganische Chemie.

J. Arvid Hedvall, *Über die Reaktionen zwischen Kobaltoxydul und Aluminiumoxyd bei höheren Temperaturen.* Der Inhalt dieser Veröffentlichung deckt sich im wesentlichen mit der nach Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **5**. Nr. 16; C. **1915**. II. 221 referierten Arbeit. Für das bei genügendem CoO-Gehalt und einer Temp. von über 1100° entstehende *grüne Kobaltaluminat* stimmen die Analysen besser auf die Formel $7\,CoO \cdot 5\,Al_2O_3$ als auf die früher angegebene Formel $4\,CoO \cdot 3\,Al_2O_3$. — $D.^{18}$ des *Thenardblaus* (Kobaltblaus, Kobaltultramarins) 4,37. — Das *Aluminiumoxyd* scheidet sich aus KCl-Schmelzen als äußerst winzige, abgerundete Körner ab, die man nur der Doppelbrechung wegen als anisotrop ansehen muß. Es konnte bestätigt werden, daß das *krystallinische* Al_2O_3 in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in h. konz. KOH oder HCl, unl. ist. Zur Auflösung schm. man es am besten mit $KHSO_4$. D. 3,93. — Es wird in der Arbeit weiter auf die Zus. des blauen Sapphirs, sowie auf die verschiedenen Typen von Aluminaten eingegangen. Das Kobaltblau, $CoO \cdot Al_2O_3$, gehört zum Typus der Spinellaluminate. Das grüne Aluminat $7\,CoO \cdot 5\,Al_2O_3$ ließe sich folgendermaßen ableiten:

$$10\,Al(OH)_3 - 8\,H_2O = H_{14}Al_{10}O_{22} \rightarrow Co_7Al_{10}O_{22} = 7\,CoO \cdot 5\,Al_2O_3.$$

(Ztschr. f. anorg. Ch. **92**. 301—12. 29/6. [21/5.] 1915. Upsala. Chem. Univ.-Lab.)
BLOCH.

de Forcrand, *Untersuchung der Hydrate des Uranylnitrats und des Uransäureanhydrids.* (Ann. Chim. [9] **3**. 5—48. Jan.—Febr. 1915. — C. **1913**. I. 2020; II. 24. 225. 660. 1454.)
DÜSTERBEHN.

Henry Jerman Maude Creighton, *Eine allotrope Modifikation des Bleies.* Die von HELLER (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 761; C. **1915**. II. 587) beschriebene allotrope Modifikation des *Bleies* ist ebenfalls bei einer Elektrolyse erhalten worden. Der Elektrolyt war HNO_3 (D. 1,42), die Kathode bestand aus einem Bleistreifen u. die Anode aus einem Platindraht. 8 Stdn. ist ein Strom von 2—3 Amp. bei 6 Volt durch den Elektrolyten geleitet. Das Pb ist völlig umgewandelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2064—65. Sept. [17/7.] 1915. Swarthmore College. Chem. Lab.)
STEINHORST.

Organische Chemie.

R. Dionneau, *Synthese des Heptandiols-1,7 und einiger Derivate des Hexans, Heptans und Octans.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. de France s. C. **1906**. I. 433; **1907**. II. 1059; **1910**. II. 16; **1913**. II. 344). Nachzutragen ist folgendes: A. Synthesen in der Hexanreihe. I. Synthese der Äther des Hexandiols-1,6; Nebenprodukte: Äthylenäther, $RO \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Das bei der Einw. von 1 Atom Na auf 1 Mol. Phen-

593263

oxyjodpropan in Ggw. von Ä. entstehende Hauptprod., das *Diphenoxyhexan*, enthält noch ca. 6% *Diphenoxypropan*. Als Nebenprodd. wurden erhalten *Phenoxypropan*, $C_6H_5OC_3H_7$, Kp. 190°, D.° 0,9547, *Phenylallyläther*, Kp. 192—194°, und *Phenoxyhexen-1,5*, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH_2$, farblose Fl. von aromatischem, sehr durchdringendem Geruch, Kp. 249°, D.° 0,9626, $D.^{12,2}$ 0,9524, $n_D^{12,2} = 1,5104$, Mol.-Refr. 55,30, ber. 55,32, nach der Reinigung über das Dibromid: D.° 0,9553, $n_D^{12,2} = 1,5108$. — *Phenoxydibromhexan-1,5,6*, $C_{12}H_{18}OBr_2$, aus der vorhergehenden Verb. u. Brom in Chloroformlsg., schwach gelbliche Fl., $Kp._{17}$ 208°, D.° 1,5408, swl. in A. Wird das Phenoxyhexen-1,5 mit rauchender HJ im Rohr auf 100° erhitzt, so zerfällt es in Phenol und *Dijodhexan-1,5*, $C_6H_{12}J_2 = J \cdot (CH_2)_4 \cdot CHJ \cdot CH_3$, braune, durchscheinende Fl., $Kp._{33}$ 159—160°, D.° 2,0458, erstarrt nicht bei 0°, während aus gleichen Moll. Phenoxyhexen und HJ-Gas *Phenoxyjodhexan-1,5*, $C_{12}H_{17}OJ = C_6H_5O \cdot (CH_2)_4 \cdot CHJ \cdot CH_3$, braune, im Eis-Kochsalzgemisch nicht erstarrende Fl., $Kp._{33}$ 205°, D.° 1,4380, erhalten wird.

Bei der Darst. des Diäthoxyhexans-1,6 aus Na und Äthoxyjodpropan erhält man als Nebenprod. das Äthoxyhexen-1,5, welches über das Dibromid gereinigt werden muß. *Äthoxydibromhexan-1,5,6*, $C_8H_{16}OBr_2 = C_2H_5O \cdot (CH_2)_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, durch Bromieren des rohen Äthoxyhexens-1,5 vom Kp. 140—145° in Ggw. von Chlf., braune Fl.. $Kp._{33}$ 154°, D.° 1,5536. Durch Behandeln dieses Dibromids mit Na in Ggw. von Ä. erhält man das reine *Äthoxyhexen-1,5*, $C_8H_{16}O = C_2H_5O \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH_2$, farblose, sehr stark und angenehm riechende Fl., Kp. 143°, D.° 0,8103, $D.^{12,5}$ 0,7998, $n_D^{12,5} = 1,4184$, Mol.-Refr. 40,36, ber. 40,21. — Analog liegen die Verhältnisse beim Dimethoxyhexan-1,6. — *Methoxydibromhexan-1,5,6*, $C_7H_{14}OBr_2 = CH_3O \cdot (CH_2)_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, aus dem rohen, bei 125° sd. Methoxyhexen u. Brom in Chlf.-Lsg., schwach braun gefärbte Fl., $Kp._{30}$ 148—149°, D.° 1,5926. — *Methoxyhexen-1,5*, $C_7H_{14}O = CH_3O \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH_2$, aus dem vorhergehenden Dibromid und Na, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 125°, D.° 0,8065. — Die B. dieser Hexenderivate bei der Darst. der Hexandiol-1,6-äther ist auf eine Kondensation von z. B 1 Mol. Phenoxyjodpropan mit 1 Mol. Phenylallyläther zurückzuführen, wobei im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5O \cdot (CH_2)_3J + C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 + 2Na = NaJ + C_6H_5ONa + C_6H_5O \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$$

durch das Na einerseits das Jod, andererseits die Phenoxygruppe abgespalten wird. Diese Auffassung konnte durch das Experiment gestützt werden.

II. Begrenzte Einw. der HBr auf die Hexandioläther. *Äthoxyjodhexan-1,6*, $C_8H_{17}OJ = C_2H_5O \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2J$, braune Fl., $Kp._{35}$ 139°, D.° 1,3862. — Bei der Einw. von HBr-Gas (ohne Überschuß) auf *Dimethoxyhexan-1,6* in der Kälte entsteht als Hauptprod. *Methoxyhexanol-1,6*, $C_7H_{16}O_2 = CH_3O \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2OH$, farblose Fl. von sehr angenehmem Fruchtgeruch, $Kp._{31}$ 123°, D.° 0,9263. Liefert bei der Einw. von PCl_3 in der Kälte in Ggw. von Ä. *Methoxychlorhexan-1,6*, $C_7H_{15}OCl = CH_3O \cdot (CH_2)_6 \cdot Cl$, farblose, sehr bewegliche Fl., $Kp._{35}$ 99—100°, D.° 0,9765, unl. in W.

III. Begrenzte Einw. der Alkalialkoholate auf die 1,6-Dihalogenderivate des Hexans. *Methoxybromhexan-1,6*, $C_7H_{15}OBr = CH_3O \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2Br$, D.° 1,2114. — *Methoxyjodhexan-1,6*, $C_7H_{15}OJ$, aus äquimolekularen Mengen von Dijodhexan-1,6 und Na-Methylat in Ggw. von Ä., hellbraune, bewegliche Fl. von schwach aromatischem Geruch, $Kp._{35}$ 130° (korr.), D.° 1,4563. Von allen Halogenhexyläthern, $X(CH_2)_6OR$, ist letzterer am leichtesten darstellbar.

B. Das Heptandiol und seine Derivate. I. Reduktion der Pimelinsäure. Die Reduktion des *Pimelinsäurediäthylesters*, $Kp._{35}$ 164°, mittels Na-Äthylat nach Bouveault und Blanc liefert nur sehr geringe Ausbeuten an Heptan-

diol-1,7. — II. Synthese der Heptandiol-1,7-äther aus den Halogenäthern, $X(CH_2)_6OR$. *Diäthoxyheptan-1,7*, $C_{11}H_{24}O_2 = C_2H_5O\cdot(CH_2)_7\cdot OC_2H_5$, Kp. 226°, $D.^0$ 0,8786. — *Dimethoxyheptan-1,7*, $C_9H_{20}O_2 = CH_3O\cdot(CH_2)_7\cdot OCH_3$, farblose, angenehm fruchtartig riechende Fl., $Kp._{33}$ 108°, Kp. 201°, $D.^0$ 0,8705. III. Verwendung der Dihalogenverbb., $X(CH_2)_nX$, zur Synthese der n. diprimären Glykole. *Diamyloxyoctan-1,8*, $C_{18}H_{38}O_2 = C_5H_{11}O\cdot(CH_2)_8\cdot OC_5H_{11}$, $D.^0$ 0,8664. — *Dimethoxyoctan-1,8*, $C_{10}H_{22}O_2$, farblose, angenehm fruchtartig riechende Fl., $Kp._{35}$ 120°, $D.^0$ 0,8708. — IV. Heptandiol-1,7. *Dijodheptan-1,7*, $C_7H_{14}J_2$, hellbraune Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, $Kp._{33}$ 188,5°, $D.^0$ 1,9587, sehr schwach braunrosa gefärbte Krystalle, F. 0—1°. — *Dibromheptan-1,7*, $C_7H_{14}Br_2$, farblose, bewegliche Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, Kp. 283° (korr.), $Kp._{35}$ 158°, $Kp._{21}$ 142—143°, $D.^0$ 1,5451, erstarrt nicht in einer Eis-Kochsalzmischung. — Diacetat des Heptandiols-1,7, $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3COO\cdot(CH_2)_7\cdot OCOCH_3$, farblose Fl., Kp. 274°, $Kp._{35}$ 167—169°, $D.^0$ 1,0219, erstarrt nicht in einer Eis-Kochsalzmischung. — *Heptandiol-1,7*, $C_7H_{16}O_2$, Kp. 262° (korr.), F. ca. 20°. Phenylurethan, $(C_6H_5NHCOO)_2(CH_2)_7$, Krystalle aus Chlf., F. 134°. — *Azelainsäuredinitril*, $CN\cdot(CH_2)_7\cdot CN$, aus Dijodheptan-1,7 und KCN in sd. alkoh. Lsg., bewegliche Fl., $Kp._{33}$ 209°, $D.^0$ 0,9405; die durch Erhitzen des Nitrils mit konz. HCl im Rohr auf 100° erhältliche *Azelainsäure* schm. bei 106°. — *Methoxyheptannitril-1,7*, $CH_3O\cdot(CH_2)_6\cdot CN$, aus Methoxybromhexan und KCN in alkoh. Lsg. im Rohr bei 150—170°, Fl., $Kp._{33}$ 134°, $D.^0$ 0,9112. Geht bei der Verseifung mit rauchender HCl im Rohr bei 100 bis 130° in *Chlorheptansäure-1,7*, $Cl(CH_2)_6COOH$, $Kp._{33}$ 177—178°, farblose Fl., $D.^0$ 1,107, über.

V. Änderungen der physikalischen Eigenschaften in der Reihe der n. diprimären Verbb. Ein Vergleich der physikalischen Konstanten der Glykole, ihrer Acetate, Jodide, Bromide und Methyläther. Die Konstanten sind in der Regel vom Vf. neu bestimmt worden. Die erhaltenen Werte sind außerdem graphisch aufgezeichnet worden. — *Heptandiol-1,7*, F. 22,5°, Kp. 262°. — *Hexandiol-1,6*, Kp. 252°. — *Äthandioldiacetat*, Kp. 186—187°, $D.^{15}$ 1,1084, $n_D^{15} = 1{,}4183$; *Propandioldiacetat*, Kp. 209—210°, $D.^{15}$ 1,0745; *Butandioldiacetat*, Kp. 229°, F. 12°, $D.^{15}$ 1,0479, $n_D^{15} = 1{,}4251$; *Pentandioldiacetat*, Kp. 241°, F. 7,5°, $D.^{15}$ 1,0328, $n_D^{15} = 1{,}4282$; *Hexandioldiacetat*, Kp. 260°, F. 5°, $D.^{15}$ 1,0172, $n_D^{15} = 1{,}4415$; *Heptandioldiacetat*, Kp. 274°, $D.^{15}$ 1,0077, $n_D^{15} = 1{,}4352$. Das n_D des Hexandioldiacetats ist anormal, die Mol.-Refr. 52,47 weicht indessen nur wenig von dem berechneten Wert 51,87 ab. — *Äthylenbromid*, $Kp._{760}$ 130°, $D.^{15}$ 2,1876, $n_D^{15} = 1{,}5407$; *Trimethylenbromid*, $Kp._{760}$ 167,5°, $D.^{15}$ 1,9794, $n_D^{15} = 1{,}5249$; *Tetramethylenbromid*, $Kp._{760}$ 198°, $D.^{15}$ 1,7960; *Pentamethylenbromid*, $Kp._{760}$ 221°, $Kp._{35}$ 121°, $D.^{15}$ 1,7037, $n_D^{15} = 1{,}5146$, *Hexamethylenbromid*, $Kp._{760}$ 243°, $Kp._{35}$ 140°, $D.^{15}$ 1,5948, $n_D^{15} = 1{,}5111$; *Heptamethylenbromid*, $Kp._{760}$ 263°, $Kp._{35}$ 158°, $D.^{15}$ 1,5254, $n_D^{15} = 1{,}5033$; *Octamethylenbromid*, $Kp._{35}$ 173°, $D.^{15}$ 1,4678, $n_D^{15} = 1{,}5011$; *Trimethylenjodid*, $Kp._{19}$ 110°, $D.^{15}$ 2,5173, $n_D^{15} = 1{,}6363$; *Tetramethylenjodid*, F. 6°, $Kp._{18}$ 128°, $D.^{15}$ 2,3659, $n_D^{15} = 1{,}6239$; *Pentamethylenjodid*, F. 9°, $Kp._{20}$ 149°, $D.^{15}$ 2,1903, $n_D = 1{,}6046$; *Hexamethylenjodid*, F. 9,5°, $Kp._{18}$ 163°, $D.^{15}$ 2,0466, $n_D^{15} = 1{,}5890$; *Heptamethylenjodid*, F. 0°, $Kp._{20}$ 177°, $D.^{15}$ 1,9302, $n_D^{15} = 1{,}5758$. — *Dimethoxyäthan*, $Kp._{760}$ 82—83°, $D.^{15}$ 0,8778; *Dimethoxybutan*, $Kp._{760}$ 132—133°, $D.^{15}$ 0,8664, $n_D^{15} = 1{,}4031$; *Dimethoxypentan*, $Kp._{760}$ 159°, $D.^{15}$ 0,8616, $n_D^{15} = 1{,}4094$, *Dimethoxyhexan*, $Kp._{760}$ 180°, $Kp._{35}$ 90°, $D.^{15}$ 0,8582, $n_D^{15} = 1{,}4163$; *Dimethoxyheptan*, $Kp._{760}$ 201°, $Kp._{35}$ 108°, $D.^{15}$ 0,8606, $n_D^{15} = 1{,}4216$; *Dimethoxyoctan*, $Kp._{760}$ 221°, $Kp._{35}$ 121°, $D.^{15}$ 0,8613, $n_D^{15} = 1{,}4257$; *Dimethoxynonan*, $Kp._{10}$ 115°; *Dimethoxydodecan-1,12*, aus Na und Methoxyjodhexan-1,6, farblose Fl., $Kp._{35}$ 182°, erstarrt in Eis zu Blättchen vom F. 13—14°, $D.^{18}$ 0,8559; dargestellt von BAUDOUIN.

VI. Änderung des Molekularvolumens und des molekularen

Brechungsvermögens bei den n. diprimären Verbb. Die Beziehungen, welche zwischen der D. oder dem n_D und der molekularen Zus. bestehen, treten noch deutlicher in die Erscheinung, wenn man die D. durch das Molekularvolumen u. das n_D durch die Mol.-Refr. ersetzt. Gleichen Unterschieden in der Konstitution entsprechen gleiche Unterschiede im Molekularvolumen oder in der Mol.-Refr. Geht man z. B. von einem Acetin, $A\cdot(CH_2)_x\cdot A$, zum nächsten Homologen über, so nimmt das Mol. um CH_2, das Molekularvolumen v um a zu. Man gelangt zur Formel $v = ax + b$, wo ax dem veränderlichen Teil des Mol., $(CH_2)_x$ und b dem unveränderlichen Teil des Mol., A_2, entspricht. Die Kurve der Molekularvolumina als Funktion der Reihe x wird also eine Gerade sein. Geht man von einer Gruppe zur anderen, z. B. von den Diacetinen zu den Dibromiden, über, so ändert sich b, während a gleich bleibt. Die Gerade wird also in eine parallele Gerade verwandelt: $V = ax + b'$. Die gleichen Folgerungen lassen sich bezüglich der Mol.-Refr. ziehen. Das Experiment bestätigte diese Schlußfolgerungen. (Ann. Chim. [9] **3**. 194—268. März—April 1915.) DÜSTERBEHN.

G. A. Burrell und **I. W. Robertson**, *Der Dampfdruck von Propan, Propylen und n-Butan bei niederen Temperaturen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1893; C. **1915**. II. 998.) Der Dampfdruck von *Propan* variiert von 760 mm bei —44,1° bis 3 mm bei —124,2°, der für *Propylen* von 760 mm bei —47,8° bis 3 mm bei —127,4° und der für *n-Butan* von 760 mm bei 0,3° bis 1 mm bei —99,9°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2188—93. September [1/7.] 1915. Pittsburgh, Pa. Bureau of Mines. Lab. of Gas Investigations.) STEINHORST.

Fr. Fichter und **Theodor Lichtenhahn**, *Elektrolyse der Alkalisalze der Sulfocarbonsäuren* (vgl. FICHTER, Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 471; C. **1914**. II. 975). Vff. untersuchten das Verhalten von Sulfocarbonsäuren und deren Alkalisalzen an der Pt-Anode. *Sulfoessigsäure* lieferte im Sinne der KOLBEschen Rk. kleine Mengen *Äthylendisulfosäure*:

$$2HO_3S\cdot CH_2\cdot COOH + O = HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H + 2CO_2 + H_2O.$$

Im wesentlichen bestehen die Abbauprodd. aus CO_2 und H_2SO_4; daneben lassen sich *CO*, *Äthylen*, *Formaldehyd*, SO_2 und *Methandisulfosäure* nachweisen. Nach Beginn der Elektrolyse der Alkalisalze nimmt nie neutrale Reaktion alkalische Reaktion an, weil das abgespaltene CO_2 zu Bicarbonat gel. wird. Die nach der Rk. von HOFER und MOEST (LIEBIGS Ann. **303**. 284) zu erwartende *Methanolsulfosäure*: $2HO_3S\cdot CH_2 + OH' = HO_3S\cdot CH_2OH$ konnte nicht nachgewiesen werden, da sie an der Anode weiter oxydiert wird zu *Formaldehydsulfosäure*, dann zur Sulfoameisensäure und schließlich zu CO_2 und H_2SO_4. Freie Sulfoessigsäure und ihre sauren Salze werden an der Anode heftig oxydiert unter ausschließlicher B. von CO_2 und H_2SO_4. Der Verlauf der anodischen Vorgänge der Alkalisalze der Sulfoessigsäure läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$\begin{array}{l} HO_3S\cdot CH_2\cdot COOH \\ \quad\downarrow \\ \cdot CH_2\cdot SO_3H \end{array} \begin{array}{l} \nearrow HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H \nearrow H_2SO_4 + H\cdot CHO \\ \rightarrow HOCH_2\cdot SO_3H \rightarrow HOC\cdot SO_3H \rightarrow HOOC\cdot SO_3H \rightarrow H_2SO_4 + CO_2. \\ \searrow HO_3S\cdot CH_2\cdot SO_3H + {}^1/_2C_2H_4 \end{array}$$

Bei der Elektrolyse von *sulfopropionsauren Salzen* wurde Butandisulfosäure nicht beobachtet; das wichtigste Prod. der Elektrolyse war *Äthylen*, dessen B. ca. 45% der Strommenge beansprucht. Auch hier beobachtet man zu Beginn der Elektrolyse alkal. Rk., die zuerst zu-, dann aber abnimmt u. zuletzt in sauer um-

schlägt. Neben C_2H_4, H_2SO_4 und CO_2 wurde CO, CH_2O, SO_2 und *Essigsäure* gefunden. Das saure NH_4-Salz lieferte neben diesen Prodd. *Acetaldehyd*:

$$\begin{array}{l} HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ \cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H \end{array} \begin{array}{l} \searrow \\ \nearrow \end{array} \begin{array}{l} C_2H_4 + H_2SO_4 \\ HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H \end{array} \begin{array}{l} \searrow \\ \nearrow \end{array} HOC\cdot CH_2\cdot SO_3H \rightarrow HOOC\cdot CH_2\cdot SO_3H.$$

Methandisulfosäure (und Salze) erleidet durch den anodischen O nur eine energische Oxydation zu CO_2 und H_2SO_4.

Experimenteller Teil (vgl. den theoretischen Teil). Für die Verss. diente ein Glasgefäß mit Gasableitungsrohr mit Platindrahtanode und Platinblechkathode, das mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde. Nach Elektrolyse von *sulfoessigsaurem K* betrug das Verhältnis von H_2SO_4 zu CO_2 1 : 2,18; bei völliger Oxydation müßte das Verhältnis 1 : 2 betragen. Die Elektrolyse des NH_4-Salzes lieferte u. a. Methandisulfosäure (isoliert als Ba-Salz): es bildeten sich ferner *Äthylendisulfosäure*, vielleicht auch *Methanolsulfosäure* und *Formaldehydsulfosäure*. Bei der Elektrolyse der freien Sulfoessigsäure beträgt das Verhältnis $CO_2 : H_2SO_4$ 1,64, bezw. 1,75 : 1, die Stromausnutzung wächst mit steigender Konzentration. Die Oxydation der S. durch H_2O_2 verläuft etwas träger und führt ebenfalls zur ausschließlichen B. von CO_2 und H_2SO_4. — *Sulfopropionsäure*. Das K-Salz liefert C_2H_4, H_2SO_4, CO_2, CO, ferner Essigsäure, CH_2O, SO_2. Das NH_4-Salz lieferte außer diesen Prodd. Acetaldehyd u. *Sulfoessigsäure*. — Elektrolyse des *methansulfosauren K*. Das Anodengas enthielt nur CO_2; im Elektrolyt fand sich Sulfat u. wenig Persulfat; beim Kochen der sauren Lsg. entwich CH_2O. Auch bei Elektrolyse der freien S., bezw. des NH_4-Salzes oder der sauren Salze treten nur CO_2 und H_2SO_4 auf; in den sauren Lsgg. traten ferner Ozon und Perschwefelsäure auf. — Es wird über eine neue Krystallform des *methandisulfosauren Kaliums* berichtet: konzentrisch gruppierte langa Nadeln (aus HCl-haltigen verd. Lsgg. bei niedriger Temp.); sie gehören demselben System an, wie die Tafeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1949—63. 20/11. [16/10.] 1915. Basel. Anorgan. Abt. Chem. Anstalt.) SCHÖNFELD.

Henri Wohlgemuth, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkderivate. γ-Chlorketone und Umwandlungsprodukte. III.* (Forts. von Ann. Chim. [9] **2**. 403; C. **1915**. II. 317.) I. Einw. von festem KOH auf die γ-Chlorketone, Ketone mit einem Trimethylenring. Wird ein γ-Chlorketon mit überschüssigem, pulverisiertem KOH im Ölbade auf 140—170° erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von KCl ein Trimethylenketon im Sinne der Gleichung:

$$CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5 + KOH = KCl + H_2O + CH_3\cdot \overline{CH\cdot CH_2\cdot CH}\cdot CO\cdot C_2H_5.$$

Methylcyclopropyläthylketon (*Methyl-1-propionyl-2-trimethylen*), $C_7H_{12}O = CH_3\cdot \overline{CH\cdot CH_2\cdot CH}\cdot CO\cdot C_2H_5$, aus 20 g *γ-Chlorbutyläthylketon* und 30 g KOH bei 140 bis 150°, farblose, bewegliche Fl. von eigenartigem, stark durchdringendem, nicht unangenehmem Geruch, $Kp._{760}$ 144—145°, unl. in W., entfärbt selbst alkal. $KMnO_4$-Lsgg. nicht. Ausbeute 70—77%. Oxim, $C_7H_{13}ON$, ziemlich dickliche Fl. von wenig angenehmem Geruch, $Kp._{15}$ 99—100°, erstarrt bei —15° noch nicht. Semicarbazon, $C_8H_{15}ON_3$, weiße Blättchen aus sd. Essigester, F. 96°, zll. in k. A. und Bzl., ll. in h. A. und Bzl. — *Methylcyclopropylphenylketon* (*Methyl-1-benzoyl-2-trimethylen*), $C_{11}H_{12}O = CH_3\cdot \overline{CH\cdot CH_2\cdot CH}\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus *γ-Chlorbutylphenylketon* und KOH bei 150—170°. Das Reaktionsprod. enthält geringe Mengen von Diphenyl, von denen es auf dem Wege über das Semicarbazon befreit wird. Farblose Fl. von ziemlich angenehmem, wenig intensivem Geruch, $Kp._{10,5}$ 121°, reduziert selbst sehr verd. $KMnO_4$-Lsgg. nicht. Semicarbazon, $C_{12}H_{15}ON_3$, weißes Krystallpulver aus A.,

F. 187°, unl. in h. Bzl., zl. in Holzgeist u. A. p-Nitrophenylhydrazon, $C_{17}H_{17}O_2N_3$, ziegelrote Prismen aus A., F. 109°, wl. in k. absol. A., Bzl., Toluol, ll. in den h. Flüssigkeiten, sehr wenig löslich in kaltem Holzgeist und Aceton, ll. in Chlf. — *Cyclopropyl-p-tolylketon* (*p-Toluyltrimethylen*), $C_{11}H_{12}O = \overset{\frown}{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CO \cdot C_7H_7$, aus *γ-Chlorpropyl-p-tolylketon* und KOH wie die vorhergehende Verb., weiße Blättchen aus sd. PAe., F. 48°, entfärbt verd. $KMnO_4$-Lsgg. nicht. Semicarbazon, $C_{12}H_{15}ON_3$, weiße Blättchen aus A., F. 208—209° (Hg-Bad), l. in h. A. und Essigester, unl. in Chlf.

Wird das Methylcyclopropyläthylketon der Oxydation durch 5%ig. wss. $KMnO_4$-Lsg. in der Siedehitze unterworfen, so entsteht selbst bei Verwendung einer 7 Atomen O entsprechenden $KMnO_4$-Menge lediglich die *Methylcyclopropylglyoxylsäure*, $C_6H_8O_3 = CH_3 \cdot \overset{\frown}{CH \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CO \cdot COOH$, etwas ölige Fl. von wenig hervortretendem, an Brenztraubensäure erinnerndem Geruch, $Kp._{17}$ 100—101°, färbt sich allmählich gelb, ll. in W., beständig gegen sd., 5%ig. $KMnO_4$-Lsg. Semicarbazon, $C_7H_{11}O_3N_3$, weißes Krystallpulver aus verd. A., F. 174° (Hg-Bad) unter Zers., zl. in A., wl. in sd. W. unter teilweiser Hydrolyse, unl. in Bzl. und Essigester. Phenylhydrazon, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, mkr., gelbe Prismen aus A., F. 130° (bei langsamem Erhitzen), 133° (Hg-Bad), zl. in k., ll. in h. Bzl., l. in Aceton, unl. in PAe. — Durch 30%ig. H_2O_2 wird die obige *α*-Ketosäure in wss. Lsg. zur *Methyltrimethylencarbonsäure*, $C_5H_8O_2 = CH_3 \cdot \overset{\frown}{CH \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot COOH$, oxydiert. Farblose, bewegliche Fl. von einem an n. Valeriansäure erinnernden Geruch, $Kp._{14}$ 96,5°, unl. oder swl. in W., beständig gegen verd. $KMnO_4$-Lsgg., $D.^{20}_4$ 1,0267, $n_D^{20} = 1{,}44112$, Mol.-Refr. 25,72, ber. 25,32, mol. Dispersion 0,49, ber. 0,37. Das Ca-Salz, weiße Blättchen, krystallisiert mit 1,5 Mol. W. Chlorid, C_5H_7OCl, aus der S. und Thionylchlorid, farblose, bewegliche Fl. von unangenehmem Geruch, $Kp._{15}$ 39,5°. Anilid, $C_{11}H_{13}ON$, aus dem Chlorid und Anilin, weiße, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 113,5°.

II. Einw. von Diäthylamin auf die *γ*-Chlorketone. *γ*-Diäthylaminoketone. Diäthylamin reagiert mit den *γ*-Chlorketonen unter B. der *γ*-Aminoketone. Beim *γ-Chlorpropyläthylketon* geht die Substitution des Chlors bedeutend leichter (im Rohr bei 100°) vor sich, als beim *γ*-Chlorbutyläthylketon (im Rohr bei 150°). Im letzteren Falle ist die Ausbeute wegen der gleichzeitigen B. des korrespondierenden Trimethylenketons (s. o.) schlechter, als im ersteren Falle. Mit dem *γ*-Brombutyläthylketon vollzieht sich die Rk. bereits bei 100°, ohne daß aber die Ausbeute eine bessere wäre. — *γ-Diäthylaminobutyläthylketon* (*Diäthylamino-4-heptanon-3*), $C_{11}H_{23}ON = CH_3CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, farblose, bewegliche, sich an der Luft unter teilweiser Verharzung bräunende Fl. von charakteristischem Basengeruch, $Kp._{12}$ 101—103°. Semicarbazon, $C_{12}H_{26}ON_4$, weiße Blättchen aus Essigester, F. 144°. — *γ-Diäthylaminopropyläthylketon* (*Diäthylamino-6-hexanon-3*), $C_{10}H_{21}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, farblose, sich an der Luft rasch bräunende Fl. von starkem Basengeruch, $Kp._{11}$ 95—98°, $Kp._{17}$ 102°, Ausbeute 70%. Das Chlorhydrat ist zerfließlich, das Pikrat ölig. Semicarbazon, $C_{11}H_{24}ON_4$, farblose, durchscheinende Krystalle aus Essigester, F. 108°. — *γ-Diäthylaminopropyläthylcarbinol* (*Diäthylamino-6-hexanol-3*), $C_{10}H_{23}ON$, durch Reduktion des vorhergehenden Aminoketons mit Na-Amalgam in neutraler oder schwach essigsaurer Fl., farblose, bewegliche, an der Luft sich gelblich färbende Fl., $Kp._{14,5}$ 110°, l. in W., Ausbeute 60%. Phenylurethanchlorhydrat, $C_{17}H_{29}O_2N_2Cl$, farblose, sich allmählich grünlichgrau färbende Blättchen aus Essigester + Ä., zll. in Aceton, sll. in W., A., Chlf., unl. in Ä. Benzoat, $C_{17}H_{27}O_2N$, schwach gelbliche, ziemlich bewegliche Fl., $Kp._{12}$ 182°; Chlorhydrat ist ölig.

III. Einw. der gemischten Organomagnesiumderivate auf die

γ-Chlorketone. Die Organomagnesiumderivate reagieren mit den γ-Chlorketonen unter B. der tertiären γ-Chloralkohole, d. i. der Monochlorhydrine der 1,4-Glykole. Diese Verbb. sd. im Vakuum unzers., lassen sich aber nicht aufbewahren, da sie selbst bei gewöhnlicher Temp. bald W. abspalten. Bei der Behandlung mit Alkalien gehen sie unter Verlust von HCl in Alkyltetrahydrofurane über. Letztere reduzieren verd. $KMnO_4$-Lsgg. erst nach längerer Zeit und reagieren in der Kälte nicht mit C_2H_5MgBr. Eine nähere Charakterisierung der Monochlorhydrine der 1,4-Glykole durch feste Derivate ist wegen ihrer Unbeständigkeit nicht möglich. — *γ-Chlorbutyldiäthylcarbinol* (*Äthyl-3-chlor-6-heptanol-3*), $C_9H_{19}OCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, aus γ-Chlorbutyläthylketon und C_2H_5MgBr, farblose, ziemlich wenig bewegliche Fl. von schwach äth. Geruch, Kp_{12} 108—109°, wl. in k. W. — *α'-Methyl-α,α-diäthyltetrahydrofuran*, $C_9H_{18}O = \overset{\frown}{C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O}$, aus dem vorhergehenden Chlorhydrin und methylalkoh. Kalilauge, farblose, sehr bewegliche Fl. von charakteristischem Geruch, Kp. 151—152°, unl. in W., gibt die Fichtenspanreaktion. — *γ-Chlorpropyldiäthylcarbinol* (*Äthyl-3-chlor-6-hexanol-3*), $C_8H_{17}OCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, aus γ-Chlorpropyläthylketon und C_2H_5MgBr, farblose Fl., Kp_{10} 99—100° Geruch schwach äth. — *α,α-Diäthyltetrahydrofuran*, $C_8H_{16}O = \overset{\frown}{(C_2H_5)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O}$, aus der vorhergehenden Verb. u. methylalkoh. Kalilauge, farblose, bewegliche Fl. von schwach campherartigem Geruch, Kp. 144 bis 145°, unl. in W., gibt die Fichtenspanrk.

IV. Anlagerung von HCN an die γ-Chlorketone. Die Anlagerung der HCN an die γ-Chlorketone geht sehr leicht vor sich, wenn man diese mit einer konz. wss. KCN-Lsg. u. konz. Salzsäure in Ggw. von etwas Diäthylamin bei niedriger Temp. mehrere Tage lang schüttelt. Die Überführung der resultierenden Cyanhydrine der γ-Chlorketone in die Tetrahydrofurancarbonsäuren verläuft am besten, wenn man das Prod. zuerst mit konz. HCl behandelt und das entstandene Gemisch von chlorierter Oxysäure und Tetrahydrofurancarbonsäure der Einw. von Kalilauge unterwirft. Die direkte Hydratation des Cyanhydrins durch Kalilauge verläuft anscheinend unvollständig, wenigstens konnte die B. des Amids als Zwischenprod. beobachtet werden. — *γ-Chlorbutyläthylketoncyanhydrin* (*Chlor-6-heptanol-3-nitril-3*), $C_8H_{14}ONCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CN) \cdot C_2H_5$, ziemlich dickliche, schwach gelbliche Fl. von ziemlich angenehmem, äth., an Kirschenkerne erinnerndem Geruch, Kp_{14} 151—152° unter geringer Zers., wl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln. — *α-Äthyl-α'-methyltetrahydrofuran-α-carbonsäureamid*, $C_8H_{15}O_2N = NH_2CO \cdot \overset{\frown}{C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O}$, weiße Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 69°. — *α-Äthyl-α'-methyltetrahydrofuran-α-carbonsäure*:

$$C_8H_{14}O_3 = COOH \cdot \overset{\frown}{C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O},$$

farblose, etwas dickliche Fl. von buttersäureähnlichem Geruch, Kp_{11} 116—117°, Kp. 232—234° ohne Zers., entfärbt $KMnO_4$-Lsgg. erst nach längerer Zeit. Äthylester, $C_{10}H_{18}O_3$, farblose, bewegliche Fl., $Kp_{9,5}$ 84°. — *γ-Chlorpropyläthylketoncyanhydrin* (*Chlor-6-hexanol-3-nitril-3*), $C_7H_{12}ONCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CN) \cdot C_2H_5$, farblose, ziemlich dickliche Fl. von äth. und bittermandelartigem Geruch, Kp_{16} 154 bis 155° nahezu ohne Zers., swl. in W., wl. in k. konz. HCl. — *α-Äthyltetrahydrofuran-α-carbonsäure*, $C_7H_{12}O_3 = COOH \cdot \overset{\frown}{C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O}$, farblose, etwas dickliche Fl. von baldriansäureähnlichem Geruch, Kp_{16-17} 126—127°, Kp_{755} 234—235°, l. in W. Äthylester, $C_9H_{16}O_3$, farblose, bewegliche Fl. von angenehmem, wenig hervortretendem Geruch, Kp_{10} 82—83°. (Ann. Chim. [9] **3**. 141—93. März-April 1915.)

DÜSTERBEHN.

G. Bruhat, *Polarimetrische Untersuchungen über die Veränderungen, welche die Weinsäure erleidet, nachdem sie vorher geschmolzen worden ist.* Vf. hat, die Verss.

von BIOT (Ann. Chim. et Phys. [3] **29**. 35) wiederholend, die Veränderungen, welche die Weinsäure beim Schmelzen erleidet, auf polarimetrischem Wege untersucht, indem er die überschmolzene S. wieder in W. löste und die Lsg. in einem sich über Monate erstreckenden Zeitraume der Unters. im LIPPICHschen Halbschattenapp. untersuchte. Die Ergebnisse waren folgende. Die überschmolzene, wieder in W. gel. Weinsäure erleidet die gleiche Veränderung mit oder ohne Zusatz von Borsäure. Diese Veränderung vollzieht sich in zwei verschiedenen Phasen. Die erste Phase läuft in einigen Stunden ab u. gibt sich durch eine Verminderung des Drehungsvermögens zu erkennen, welche in Ggw. von Borsäure etwas weniger rasch vor sich geht. Die zweite Phase verläuft sehr langsam; sie braucht bis zu ihrer Vollendung einige Monate und hat bei reiner Weinsäure gleichfalls eine Verminderung, bei mit Borsäure versetzter Weinsäure eine Zunahme der Drehung und im letzteren Falle auch eine Zunahme der Dispersion im Gefolge.

Bei der Besprechung der experimentellen Befunde äußert Vf. die Ansicht, daß die zweite Phase auf eine Umwandlung der Diweinsäure in Weinsäure, die erste Phase auf den Übergang von Metaweinsäure in Weinsäure zurückzuführen sein dürfte. (Ann. Chim. [9] **3**. 121—40. März-April 1915.) DÜSTERBEHN.

L. C. Maillard, *Die Cycloglycylglycine; direkte Synthese durch Einwirkung von Glycerin auf die Aminosäuren.* (Forts. von Ann. Chim. [9] **2**. 210; C. **1915**. II. 71.) Vf. erörtert zunächst die Gründe, welche ihn veranlaßt haben, für die cyclischen Dipeptide, die Reihe der Cycloglycylglycine, eine neue Nomenklatur einzuführen. — Einw. von Glycerin auf Sarkosin: Synthese des Cyclosarkosylsarkosins. Zur Darst. des Cyclosarkosylsarkosins löst man 10 g Sarkosin in wenig sd. W., gibt 40 g Glycerin hinzu, erhitzt das Gemisch im Laufe einer Stunde auf 170° und erhält es 9 Stdn. auf 170—175°. Die B. höherer Polypeptide unterbleibt hier völlig. Das Auftreten von Dimethylamin, eines pyridinartigen und eines aromatischen, kirschähnlichen Geruches deutet auf die B. geringer Mengen von Zersetzungsprodd. hin. Die Isolierung des Hauptprod. der Rk., des Cyclosarkosylsarkosins, ist sehr mühsam u. erfordert häufiges Ausschütteln der Fl. mit Ä. *Cyclosarkosylsarkosin*, $C_6H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot \overline{N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO}$, große, derbe, durchscheinende Krystalle oder lange, feine Nadeln aus A., F. 149 bis 150° (MAQUENNEscher Block), schm. beim raschen Erhitzen im offenen Röhrchen unter Sublimation und Entw. eines pyridinartigen Geruches, sll. in k. W. und A., wl. in Ä., schmeckt ziemlich intensiv bitter. Die wss. Lsg. ist gegen gefälltes Kupferoxyd selbst in der Siedehitze indifferent. Durch sd. 25%ig. H_2SO_4 wird die Verb. in 2 Mol. Sarkosin gespalten. — Das von F. MYLIUS beschriebene freie *Sarkosinanhydrid* ist sicher identisch mit dem obigen Cyclosarkosylsarkosin. Wahrscheinlich trifft dies auch für das freie Sarkosinanhydrid von J. TRAUBE zu. Dagegen dürfte das Pt-Doppelsalz dieser Forscher nichts anderes als das Pt-Salz des *Sarkosylsarkosins*, $(C_6H_{12}O_3N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, sein, welches aus A. wasserfrei, aus W. mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Einw. von Glycerin auf Alanin: Synthese des Cycloalanylalanins, Die Darst. des *Cycloalanylalanins*, $C_6H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot \overline{CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO}$, erfolgt auf analoge Weise durch Erhitzen von 2 g Alanin, gel. in wenig W., mit 8 g Glycerin auf 170° (Ausbeute 60%), wobei in einer Nebenrk. die B. eines alkaloidartigen Körpers aus der Pyrazin- oder Hydropyrazinreihe zu beobachten ist. Auffällig ist auch der bei der Rk. auftretende Geruch nach gebrannten Nüssen. Das Cycloalanylalanin krystallisiert aus A. in weißen Nadeln oder kurzen, sternförmig gruppierten Prismen, F. 282—282,5° (in zugeschmolzenen Röhrchen, korr.), sublimiert beim Erhitzen im offenen Röhrchen unter teilweiser Zers., ll. in A., wl.

in k., leichter in h. W., besitzt einen schwach bitteren Geschmack. Die wss. Lsg. ist neutral und löst gefälltes Kupferoxyd selbst in der Hitze nicht. Das Cycloalanylalanin ist rac. Von den opt. Isomeren ist außer dem Racemkörper nur das *Cyclo-d-alanyl-d-alanin* vom F. 297° (E. FISCHER) bekannt.

Einw. von Glycerin auf Leucin: Synthese des Cycloleucylleucins. Die Darst. des *Cycloleucylleucins*:

$$C_{12}H_{22}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot \overline{CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO}$$

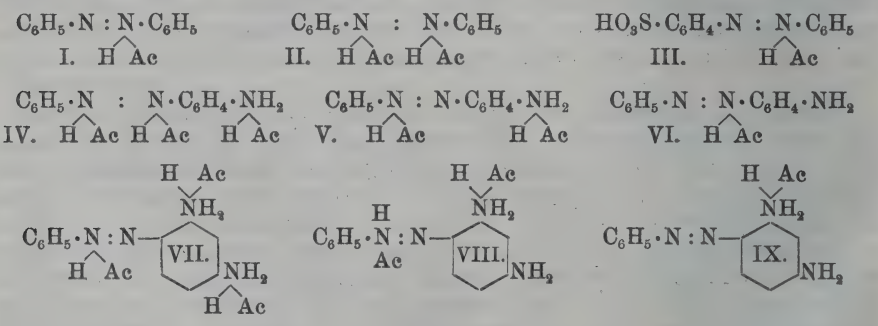
aus d,l-Leucin und Glycerin erfordert wegen der Schwerlöslichkeit der Base in Wasser und Glycerin einen kleinen Kunstgriff (vergl. Original). Bemerkenswert ist der intensive charakteristische Geruch nach geröstetem Kakao, welcher während des Erhitzens auftritt. Als Nebenprodukt bildet sich auch hier eine geringe Menge eines alkaloidartigen Körpers, welcher einen widerlichen, etwas pyridinartigen Geruch verbreitet. Das rac. Cycloleucylleucin krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, weißen Nadeln, F. im zugeschmolzenen Röhrchen 271° (korr.), sublimiert beim Erhitzen im offenen Rohr, fast unlösl. in W., verdünnten SS. und Alkalien, ll. in A., unl. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 ohne Färbung, auf Zusatz von W. scheidet die letztere Lsg. die Verb. unverändert wieder ab. Identisch mit dem *Leucinimid* von E. FISCHER. — Vf. unterzieht die sich in der Literatur findenden Angaben über Leucinimide einer kritischen Besprechung, die zu folgenden Schlüssen führte: Der BOPPsche Körper und die natürlichen Leucinimide sind in Wirklichkeit das *Cyclo-l-leucyl-l-leucin*, woraus folgt, daß im Eiweißmolekül die Leucylleucylgruppe präexistiert. Der richtige F. dieses Cyclo-l-leucyl-l-leucins und wahrscheinlich auch seines optischen Antipoden dürfte 295—296° sein. Der von E. FISCHER u. A. H. KOELKER für die beiden Antipoden gefundene F. 277° dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die von ihnen dargestellten Prodd. teilweise racemisiert waren, wodurch der F. herabgedrückt worden ist. Das *Cyclo-l-leucyl-d-leucin* (*trans-Leucinanhydrid* von E. FISCHER und KOELKER) schm. bei 287—289°. Das aus dem rac. Leucin durch Einw. von Glycerin erhältliche Cycloleucylleucin vom F. 271° ist das rac. Prod. (Ann. Chim. [9] **3**. 48—120. Jan.—Febr. 1915.) DÜSTERBEHN.

Edward F. Kohmann, *Das ähnliche Verhalten von Thioharnstoff und Harnstoff gegen Essigsäureanhydrid. Thioharnstoff* ergibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 100° ein Gemisch von *Mono- und Diacetylthioharnstoff*. Die erhaltenen gelben Prismen vom F. 150—155° werden mit W. ausgekocht, wobei *Monoacetylthioharnstoff*, $C_3H_6ON_2S$, in Lsg. geht. Farblose Prismen vom F. 165°. — *Diacetylthioharnstoff*, $C_5H_8O_2N_2S$, erhält man durch Extraktion des Gemisches mit kochendem Essigsäureanhydrid. Büschel transparenter hellgelber, blattähnlicher Prismen vom F. 151—152°. Beim Erwärmen auf 110° nimmt die Verb. eine helle, citronengelbe Färbung an. — *Monoacetylharnstoff*, $C_3H_6O_2N_2$. B. durch Kochen von 1 g Harnstoff mit 10 ccm Essigsäureanhydrid für 1 Stde. bei 100°. Büschel farbloser Prismen vom F. 212°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2130—33. September. [5/7.] 1915. Urbana, Ill. SHEFFIELD Chem. Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

Fréd. Wallerant, *Einige krystallographische Eigentümlichkeiten des Anilinnitrats.* Das bei gewöhnlicher Temp. rhombische Anilinnitrat bildet, aus W. krystallisiert, sehr abgeplattete Lamellen nach g^1, der Spaltungs- und optischen Achsenebene, dagegen, aus A. krystallisiert, vollkommene Oktaeder ohne eine Spur der Flächen g^1. Es ist das ein neues Beispiel dafür, daß die Häufigkeit und Entw. einer Fläche von den Krystallisationsbedingungen abhängig ist. Allen auf die Häufigkeit und Entw. der Flächen aufgebauten theoretischen Folgerungen liegt daher eine irrige Voraussetzung zugrunde. Weiter ist das Anilinnitrat dimorph,

indem es sich bei 97,6° in monokline Krystalle umwandelt, welche zur Verzwillingung neigen. Die Umwandlung ist reversibel und indirekt. Ein rhombisches Spaltblättchen wandelt sich bei 97,6° in beliebig orientierte monokline Fasern um und nimmt bei der Abkühlung seine frühere Gestalt und Orientierung wieder an. Die Umwandlung vollzieht sich ohne Überschmelzung mit deutlicher Wärmeabgabe. Erhitzt man etwas Anilinnitrat auf etwa 110° und verfolgt die Abkühlung an einem eintauchenden Thermometer, so sinkt das Quecksilber regelmäßig bis 97,6°, steigt dann um 3°, um hierauf wieder zu sinken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 479—80. [26/10. 1915*].) ETZOLD.

F. Kehrmann, *Konstitution und Farbe. IV. Über die Farbe der Azokörper und ihrer Salze* (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3036; C. **1913**. II. 1967). Vf. untersuchte das Verhalten von Azokörpern gegen konz. H_2SO_4. — *Azobenzol und H_2SO_4*. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist goldgelb, diejenige in rauchender S. (25% SO_3) in dicker Schicht tiefrot, in dünner Schicht grünstichig gelb. Letztere ist infolge der Sulfurierung nur kurze Zeit haltbar und geht in Goldgelb über. Beim Verd. der goldgelben Lsg. wird die Farbe heller und verschwindet zuletzt unter Ausscheidung der Azoverb. Die Lsg. in rauchender S. wird beim Verd. hellorangegelb. — *p-Aminobenzol* und H_2SO_4. Die Lsg. in rauchender H_2SO_4 ist rot, diejenige in konz. H_2SO_4 goldgelb. Beim Verd. der letzteren mit W. tritt eine blaurote Farbe auf, die bei weiterem Verd. verblaßt unter Ausscheidung der Azoverb. — *Chrysoidin* und H_2SO_4. Die Farbe in rauchender oder konz. H_2SO_4 ist goldgelb. Beim Verd. erscheint die blaurote Farbe, die beim weiteren Verd in Orangegelb umschlägt. Nach Neutralisieren mit NH_3 erscheint die hellere Farbe der Chrysoidinbase. — Azobenzol bildet mit H_2SO_4 das einsäurige Salz I. mit rauchender S. das Salz II. Nach Eintritt einer Sulfogruppe kann nur noch das einsäurige Salz III. entstehen. — Aminoazobenzol bildete drei Salzreihen: das dreisäurige



rote Salz IV., das zweisäurige gelbe Salz V. und das blaurote einsäurige Salz VI. — Chrysoidin bildet ein goldgelbes, dreisäuriges Salz VII., ein blaurotes, zweisäuriges Salz VIII. und das einsäurige Salz IX. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1933 bis 1938. 20/9. [6/9.] 1915. Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Ralph C. Huston, *Die Tolylester und Toluidide der Nitrosulfosäure des p-Xylols.* KARSLAKE und HUSTON (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1244; C. **1914**. II. 1043) haben die drei *Nitrosulfosäuren* des *p-Xylols* beschrieben. Es sind die o-, m-, p-Tolylester, sowie die o- u. p-Toluidide der drei Nitrosulfosäuren hergestellt. Die *Tolylester* sind folgendermaßen erhalten: 0,75 g reines o-, (m- oder p-) Kresol werden mit 1 g Pyridin und 1,75 g gereinigtem Sulfonchlorid 15 Min. in einer Glasstöpselflasche auf 90° erwärmt. Nach 24-stdg. Stehen bei Zimmertemp. wird mehrfach

mit k. W. gewaschen u. der erhaltene Ester aus h. A. umkrystallisiert. Zur Herst. der *Toluidide* werden 1,5 g reines Sulfonchlorid in 20 ccm CCl_4 mit 2 ccm frisch destilliertem o- oder p-Toluidin auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird wiederholt mit 10%ig. HCl gewaschen und in 5%ig. NaOH gelöst. Nach dem Filtrieren wird mit verd. HCl ausgefällt, gewaschen und erst aus 95%ig. A., dann aus 50%ig. A. umkrystallisiert.

Derivate der 6-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfonsäure. o-Tolylester, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NO_2SO_3C_6H_4CH_3$. Unl. in W., wl. in PAe., l. in A., Ä., Chlf., CCl_4. Undurchsichtige, flache, spitze Nadeln, F. 66—67° (korr.). — *m-Tolylester*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3 \cdot C_6H_4CH_3$. Der Ester ist weniger l. als der o-Ester und leichter l. als der p-Ester. Gut ausgebildete rhomboedrische Platten vom F. 71,5—72° (korr.). — *p-Tolylester*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3C_6H_4CH_3$. Büschel sehr dünner, glänzender Platten vom F. 93,5 bis 94,5 (korr.). — *o-Toluidid*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2HNC_6H_4CH_3$. Aus 95%ig. A. farblose Platten; aus 50%ig. A. Büschel sehr feiner, flacher Nadeln. F. 126,5—127,5°, ll. in A., Chlf., CCl_4 und Bzl., wl. in Ä und PAe., unl. in W. — *p-Toluidid*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2HNC_6H_4CH_3$. Weniger l. als die o-Verb. Aus 50%ig. A. lange, seidige, farblose Fasern vom F. 135—136 (korr.).

Derivate der 3-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfonsäure. o-Tolylester, $C_6H_2(CH_3)_2 NO_2SO_3C_6H_4CH_3$. Am wenigsten l. von den drei Tolylestern der 3-Nitrosulfonsäure. Harte, opake Prismen, F. 151,5—152° (korr.). — *m-Tolylester*, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NO_2SO_3C_6H_4CH_3$, glänzende, farblose Platten, F. 107,5—108° (korr.). — *p-Tolylester*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3C_6H_4CH_3$. Am leichtesten l. von den drei Tolylestern. Die Umkrystallisation muß bei ca. 10° erfolgen. — Feine, schlecht ausgebildete, nadelartige Platten vom F. 76—77° (korr.), (zehnmal umkrystallisiert). — *o-Toluidid*, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NO_2SO_2HNC_6H_4CH_3$. Aus 50%ig. A. feine, glänzende, rhomboedrische Platten, F. 143,5—145° (korr.). — *p-Toluidid*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2HNC_6H_4CH_3$, weniger l. als das o-Toluidid. Aus 50%ig. A. lange, flache Nadeln vom F. 158,5—159° (korr.).

Derivate der 5-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfonsäure. o-Tolylester, $C_6H_2(CH_3)_2 NO_2SO_3C_6H_4CH_3$. Lange (bis 4 cm), flache, opake, weiche Nadeln vom F. 99—100° (korr.). — *m-Tolylester*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3C_6H_4CH_3$. Büschel feiner, flacher, glänzender, spröder Nadeln, F. 110—111° (korr.). — *p-Tolylester*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3C_6H_4CH_3$. Der am wenigsten l. Tolylester. Lange (bis 5 cm) glänzende, nadelförmige Platten vom F. 117,5—118,5° (korr.). — *o-Toluidid*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2HNC_6H_4CH_3$. Aus 50%ig. A. glänzende Platten, die eine schwache hellgelbe Färbung besitzen. Etwas leichter l. als das p-Toluidid, F. 140,5—141° (korr.). — *p-Toluidid*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2 \cdot SO_2HNC_6H_4CH_3$. Das am wenigsten l. Toluid; glänzende, verlängerte Platten, F. 143,5—144,5° (korr.). — Die FF. der 5- u. 6-Nitrosäure steigen von o über m, bei der 3-Nitrosäure ist das Verhältnis umgekehrt. Die p-Toluide schmelzen stets höher als die o-Toluide. Die Löslichkeit der hergestellten Verbb. fällt mit steigendem F. Die Derivate der 5-Nitrosäure sind weniger l. als die der beiden anderen SS. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2119—22. September [9/7.] 1915. East Lansing, Michigan Agricult. Col. Chem. Lab.) STEINHORST.

W. E. S. Turner, *Notiz über die Interpretation der Molekulargewichtsbestimmungen in bezug auf die Resultate aus Messungen an Lösungen.* Kritische Bemerkungen zu der Abhandlung von BECKMANN u. MAXIM (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 411; C. **1915**. II. 25.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2063—64. September 1915. SHEFFIELD. Univ.) STEINHORST.

K. Hess und **Cl. Uibrig**, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf primäre Hydramine. (III. Mitteilung über eine neue Oxydationsmethode.)* (II. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1886; C. **1915**. II. 1251.) Die Vff. untersuchen das

Verhalten von Aminoalkoholen mit primärer Aminogruppe gegen Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd). Diacetonalkamin z. B. gibt mit Formaldehyd bei niederen Tempp. zunächst Anhydridbildung im Sinne der SCHIFFschen Base; es entsteht *Methylendiacetonalkamin*, $(CH_3)_2C(N:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Bei erhöhter Reaktionstemp. werden neben dieser Verb. *Methyldiacetonalkamin*, $(CH_3)_2C(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, und *Diacetondimethylamin*, $(CH_3)_2C[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, gebildet. Die Methylenverbb. nehmen leicht wieder W. auf, wodurch die Rk. rückläufig wird. Da die B. des Methylenderivates der Entstehung eines sekundären Aminoketons gegenüber bevorzugt ist, suchten die Vff. letztere Verbb. auf einem Umweg darzustellen. Es wurde die B. der Gruppe $\cdot N:C\cdot$ durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe z. B. durch die Carboxäthylgruppe zu verhindern gesucht. Durch Einw. von Formaldehyd auf die erhaltenen Urethane gelingt es, entsprechend alkylierte Urethane zu erhalten, in welchen die $\cdot CH\cdot OH$-Gruppe zu $\cdot CO\cdot$ verändert ist, z. B.:

$$(CH_3)\cdot C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3 + CH_2O \longrightarrow$$
$$(CH_3)_2\cdot C[N(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3 \longrightarrow$$
$$(CH_3)_2\cdot C[N(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3.$$

HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 4115; C. **1914**. II. 396) hat schon früher die Einw. von Formaldehyd auf Diacetonalkamin kurz erwähnt. Das Reaktionsprod. wurde als *Methyldiacetonamin* angesprochen. Der leichte Zerfall der Base beim Kochen mit W. in Formaldehyd und Diacetonalkamin zeigt indes, daß die Base als *Methylendiacetonalkamin* aufzufassen ist; nur so wird die leichte Hydrolyse verständlich. Entsprechend dieser Auffassung zeigte es sich auch, daß die Kondensation erheblich leichter erfolgt, als aus den früher angegebenen Versuchsbedingungen hervorgeht. Bei 50° werden nach 4 Stdn. aus 2 g Diacetonalkamin 1,3 g Methylendiacetonalkamin erhalten. Letzteres ist ein gelbliches Öl; $Kp._{23}$ 45 bis 47°; $Kp._{720}$ 150—155° unter geringer Zers. — *Pikrat*, $C_{13}H_{18}O_8N_4$. Spieße aus 50%ig. A., beginnt bei 130° zu sintern, fließt bei 138° zusammen und ist bei 138—139° klar geschmolzen. — Beim Erhitzen von Diacetonalkamin mit 40%ig. Formaldehydlsg. und W. im Rohr auf 142—145° entstehen *Dimethyldiacetonamin*, *Methylendiacetonalkamin* und *Methyldiacetonalkamin*, die durch fraktionierte Dest. getrennt werden. — *Dimethyldiacetonamin*. Leicht bewegliches Öl, $Kp._{23}$ 59—61°; besitzt einen narkotischen Geruch. — *Pikrat*, $C_{14}H_{20}O_8N_4$. Krystalle aus absol. A., F. 183°. — *Methyldiacetonalkamin*. Leicht bewegliches Öl, $Kp._{20}$ 73—75°. — *Äthylidendiacetonalkamin*, $C_8H_{17}ON$. Beim Erhitzen von Diacetonalkamin mit 40%ig. Acetaldehydlsg. u. HCl auf 115—120°. Öl von narkotischem Geruch; $Kp._{12}$ 42—47°; verflüchtigt sich an der Luft; spaltet beim Kochen mit W. Acetaldehyd ab. — *Pikrat*, $C_{14}H_{20}O_8N_4$. Krystalle aus Bzl., sintern von ca. 147° an, schm. bei 152°. — *Benzylidendiacetonalkamin*, $C_{13}H_{19}ON$. Aus Diacetonalkamin und Benzaldehyd in A. in Ggw. von konz. HCl bei 90°. Gelbes Öl von schwachem, basischem Geruch; $Kp._{0,999}$ 94—95°; $Kp._{19}$ 139—140°. Die Base zerfällt beim Erwärmen unter Wasseraufnahme in Benzaldehyd und Diacetonalkamin. Daß diesem Zerfall eine zum mindesten teilweise Hydratation unter B. eines Aldehydammoniaks schon in k. wss. Lsg. vorangeht, ergibt sich aus der spontanen B. von Benzaldehydderivaten bei Zugabe von Semicarbazid oder Phenylhydrazon. — *Pikrat*, $C_{19}H_{22}O_8N_4$. Prismatische Nadeln aus A., beginnt bei 166° zu sintern, schmilzt bei 170—171°. — *HCl-Salz*, $C_{13}H_{20}ONCl$. Hygroskopische Krystalle, F. 199°. — *Urethan des Diacetonalkamins*, $(CH_3)_2C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Aus Diacetonalkamin in Soda mittels Chlorameisensäureäthylester. Dickes Öl, $Kp._{23}$ 142°. — *Verb.* $C_{10}H_{19}O_3N = (CH_3)_2C[N(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Beim Erhitzen des Urethans mit überschüssiger Formaldehydlsg. und W. auf 145—150°. Öl, $Kp._{14}$ 123—125°; gibt mit

Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in wss.-alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. das Semicarbazon des Formaldehyds. — *Verb.* $C_{19}H_{38}O_6N_2 = [CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CH_2$. Beim Erhitzen des Diacetonalkaminäthylurethans mit Formaldehydlsg. und A. im Rohr auf 203—208°. Trikline Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 132°; Kp.$_{25}$ 165—170°. — *Propylurethan des Äthanolamins*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$. Aus Aminoäthylalkohol in Soda mittels Chlorameisensäurepropylester. Dickes Öl, Kp.$_{18}$ 150—151°. — *Verb.* $C_7H_{13}O_3N = CHO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$. Beim Erhitzen des eben beschriebenen Urethans mit Formalinlsg. und W. im Rohr auf 145°. Öl; Kp.$_{18}$ 103—105°; wl. in W.; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg.; gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. ein krystallinisches Hydrazon. — *Verb.* $C_{16}H_{13}O_3N$. Findet sich in den höher sd. Anteilen des bei der Darst. der Verb. $C_7H_{13}O_3N$ erhaltenen Rohprod. Öl, Kp.$_{17}$ 154—156°. — *Äthylurethan des 1-Phenyläthan-1-ol-2-amins*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem 1-Phenyläthan-1-ol-2-amin mittels Chlorkohlensäureäthylester und Sodalsg. Blättchen aus 50%ig. A., F. 86°. — *Verb.* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem Urethan und Formalinlsg. im Rohr bei 140—145°. Dickes Öl, Kp.$_{16}$ 181—183°; ll. in Ä., A., Chlf., unl. in k. W., wl. in h. W.; zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck; die wss. Lsg. reagiert neutral. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1974—85. 20/11. [29/9.] 1915. Freiburg i. B. Chem. Inst. d. Naturwissensch.-mathem. Fakultät d. Univ.) SCHMIDT.

H. Pauly, *Zur Konstitution der Phenolaldehydsalze.* Vf. hat die Angaben von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1332; C. **1915**. II. 788) über die *sauren Na-Salze des Salicylaldehyds* nachgeprüft. Es ergab sich, daß das Haldhydrat des sauren Na-Salzes in reinem Zustande nicht gelb, sondern reinweiß ist. Das weiße, anhydrische Salz färbt sich an feuchter Luft gelb infolge der B. des neutralen Salzes. Die sauren Salze werden in Ggw. von Feuchtigkeit hydrolytisch gespalten: $C_7H_6O_2 \cdot C_7H_5O_2Na \rightleftharpoons C_7H_6O_2 + C_7H_5O_2Na$. Die *Chromoisomerie* der sauren Salicylaldehydsalze besteht also nicht. — Das feste *Na-Salz des Isovanillins* (p-Methoxy-m-oxybenzaldehyd) ist gelb, dasjenige des *Bromisovanillins* ist chromgelb. Das NH_3-Salz ist gelblichweiß. *Isovanillinnatrium;* aus dem Aldehyd in CH_3OH + Ä. mit $NaOCH_3$; gelbe Nadeln. — *Bromisovanillin*, erhalten durch Bromieren von Isovanillin in Eg.; weiße Nadeln, F. 208°. *Na-Salz*, gelber Nd. — Durch die Tatsache, daß auch bei m-Phenolaldehyden der Farbenumschlag von Farblos in Gelb erfolgt, wird die chinoide Deutung solcher Salze hinfällig. Der HANTZSCHschen Formulierung der Salze stimmt Vf. insofern bei, als die Annahme einer Nebenbindung vom Metall zum Carbonyl-O auch von der *Valenzelektronentheorie* gefordert wird. Die Nebenbindung scheint bei der Farberzeugung mitzuwirken. Je stärker der metallische Charakter des Metalls, um so stärker ist die Nebenbindung und damit die Färbung. Die Abhängigkeit der Farbe von der Stärke der Nebenbindung erklärt sich nach STARK folgendermaßen (vgl. auch PAULY, LIEBIGS Ann. **383**. 336; C. **1911**. II. 1335): Durch die Nebenbindung wird ein wechselseitiger Zwang zwischen den am Ring beteiligten Gliedern bedingt. Dadurch lockern sich die Doppelbindungen; die Spektren verschieben sich nach längeren Wellen. Die Lockerung ist um so stärker, je stärker die Nebenbindung ist, also für ein Metallelektron stärker, als für das H-Elektron. — Zum Schluß berichtigt Vf. die Bemerkungen von HANTZSCH über die verschiedenen Fälle von angewandter Valenzelektronentheorie. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2010—18. 20/11. [29/10.] 1915. Würzburg.) SCHÖNFELD.

Leroy Mc Master und **J. H. Godlove**, *Die neutralen Ammoniumsalze einiger substituierter Benzoesäuren.* Teil 5. (Teil 4: Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1916; C. **1915**. I. 657.) *Ammonium-m-toluat*, $C_8H_7O_2(NH_4)$. B. durch Einleiten von NH_3

in eine äth. Lsg. der m-Toluylsäure. Aus A. oder Aceton lange, prismatische Nadeln. L. in W., ll. in Methylalkohol, A. und Eg. Weniger l. in Aceton. Das Salz ist etwas hygroskopisch und spaltet an der Luft NH_3 ab. — *Ammonium-p-toluat*, $C_8H_7O_2(NH_4)$. B. analog der m-Verb. Feines, weißes, krystallinisches Pulver, aus A. kleine Nadeln. L. in W., Methylalkohol, A., Aceton und Eg. Unl. in Ä. Die wss. Lsg. reagiert nach kurzem Stehen sauer. Das Salz ist wenig hygroskopisch und spaltet in feuchter Luft nur langsam NH_3 ab. — *Ammonium-o-chlorbenzoat*, $C_7H_4O_2Cl(NH_4)$. In Ä. als feines, weißes Pulver erhältlich. Sll. in W., Methylalkohol, A., Aceton und Eg. In Ä. swl. In wss. Lsg. tritt keine Hydrolyse ein. Das Salz ist nicht hygroskopisch und spaltet an der Luft nur äußerst langsam NH_3 ab. — *Ammonium-m-chlorbenzoat*, $C_7H_4O_2Cl(NH_4)$. Analog herstellbar in Form eines feinen, weißen, amorphen Nd., aus A. Krystallpulver. Ll. in W., Methylalkohol und A., wl. in Eg. Unl. in Ä. In wss. Lsg. tritt langsam Hydrolyse ein. In trockener Luft wird kein NH_3 abgespalten, die Verb. ist in geringem Maße zerfließlich. — *Ammonium-p-chlorbenzoat*, $C_7H_4O_2Cl(NH_4)$. B. aus der Säure in A. Glänzende, weiße Blättchen. In Ä. resultiert ein gelatinöser Nd., der sich bald in ein feines, amorphes Pulver umwandelt. Aus Aceton sehr feine Nadeln. L. in W., Methylalkohol, A. und Eg. Wl. in Aceton. In W. tritt langsam Hydrolyse ein. Das Salz zerfließt an der Luft nicht und spaltet nur langsam NH_3 ab. — *Ammonium-o-brombenzoat*, $C_7H_4O_2Br(NH_4)$. In Ä. herstellbar, zuerst gelatinöser dann amorpher Nd. Aus A. krystallinische Tabletten. Aus Bzl. fächerartige Gruppen von Nadeln. L. in W., Methylalkohol und A. Wl. in Aceton und unl. in Ä. Die wss. Lsg. wird nicht hydrolysiert. Das Salz zerfließt nicht, ist in trockener Luft stabil und gibt in feuchter Luft sehr langsam NH_3 ab. — *Ammonium-m-brombenzoat*, $C_7H_4O_2Br(NH_4)$. Seidenartige, krystallinische Flocken aus einer alkoh.-äth. Lsg., aus Ä. glänzendweißes, halbkrystallinisches Pulver. Aus Bzl. milchweiße, kolloidale M. Sll. in W., Methylalkohol, A. und Eg. Swl. in Chlf. und Aceton, unl. in Ä. Das Salz zerfließt nicht. NH_3 wird an der Luft sehr langsam abgespalten. — *Ammonium-p-brombenzoat*, $C_7H_4O_2Br(NH_4)$. In Ä. als weiße, amorphe Verb. herstellbar. Aus A. in Form schöner, krystalliner Platten herstellbar. Wl. in k. W., Aceton und Chlf., ll. in h. W. L. in Methylalkohol, A. und Eg. Die wss. Lsg. wird langsam hydrolysiert. Das Salz zerfließt nicht u. spaltet an der Luft langsam NH_3 ab. — *Ammonium-o-nitrobenzoat*, $C_7H_4O_4N(NH_4)$. In Ä. als gelblichweißer, amorpher Nd. erhalten, in A. als weißer, feiner, krystallinischer Nd. herstellbar, mit ausgesprochen gelblichem Farbstich in A. L. in W., Methylalkohol, A. und Eg., wl. in Aceton. Wenig zerfließlich, in W. tritt langsam Hydrolyse ein. Das Salz ist an der Luft wenig stabil. — *Ammonium-m-nitrobenzoat*, $C_7H_4O_4N(NH_4)$. B. in Ä. in Form eines feinen, krystallinischen, schneeweißen Nd., l. in W., Methylalkohol, A., Aceton und Eg., unl. in Ä. Die wss. Lsg. reagiert neutral. Das Salz ist äußert stabil. — *Ammonium-p-nitrobenzoat*, $C_7H_4O_4N(NH_4)$. In Ä. als schneeweißes, amorphes Pulver herstellbar. L. in W., wl. in A., l. in Methylalkohol und swl. in Aceton, unl. in Ä. Das Salz zerfließt nicht u. spaltet an der Luft kein (NH_3) ab. — *Ammonium-3,5-dinitrobenzoat*, $C_7H_3O_6N_2(NH_4)$. In Ä. als weißes, amorphes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche herstellbar. L. in W., Methylalkohol, A., Eg., Bzl. u. CCl_4; wl. in Aceton. Das Salz zerfließt nicht. An der Luft wird langsam NH_3 abgespalten. Die wss. Lsg. wird nicht hydrolysiert. — *Ammonium-o-aminobenzoat*, $C_7H_{10}O_2N_2$. In Ä. als weißes, amorphes Pulver herstellbar. In einem Gemisch von 1 Vol. Aceton und 2 Vol. Ä. in Form weißer, feiner Nadeln erhalten. Sll. in W., es tritt bald Hydrolyse ein. Sll. in A., Methylalkohol und Eg. Wl. in Aceton, swl. in Ä. Das Salz zerfließt wenig. An der Luft ziemlich stabil. — *Ammonium-m-aminobenzoat*, $C_7H_{10}O_2N_2$. In Alkohollösung herstellbar. Mit Ä. in Form eines weißen, flockigen, krystallinischen Nd., der einen

Stich ins Gelbliche besitzt, ausfällbar. Sll. in A., Methylalkohol, Propylalkohol, Aceton, Bzl., Toluol, Pyridin, CCl_4 und CS_2. Unl. in Eg. und Essigäther. Das Salz zerfließt wenig, NH_3 wird äußerst langsam abgespalten. — *Ammonium-p-aminobenzoat*, $C_7H_{10}O_2N_2$. In Ä. als weißer, amorpher Nd. herstellbar. L. in W., Methylalkohol, A., Eg. u. Aceton; wl. in Ä. Das Salz zerfließt nicht, die wss. Lsg. wird nicht hydrolysiert. NH_3 wird äußerst langsam abgespalten. — *Ammonium-3,5-diaminobenzoat* Die Herst. dieser Salzes gelang bisher nicht. Die Verss. sollen mit substituierten organischen SS. fortgesetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2181—88. September. [29/6.] 1915. St. Louis. Mo. Chem. Lab. of Washington Univ.) STEINHORST.

Philip Adolph Kober und **Walther Eberlein**, *Spektrographische Untersuchung von Aminosäuren und Polypeptiden.* Zahlreiche aliphatische und einige aromatische Aminosäuren, einige Dipeptide und ein Tripeptid wurden, teils als solche, teils in saurer oder alkal. Lsg., auf ihr spektroskopisches Verhalten untersucht. Nur Phenylalanin und Tyrosin zeigten eine spezifische Absorption; bei den übrigen untersuchten Verbb. wurde lediglich allgemeine Absorption im äußersten Ultraviolett beobachtet. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 433—41. Oktober 1915. New York. ROOSEVELT Hospital.) HENLE.

P. Pfeiffer, *Über das Verhalten der Aminosäuren gegen Neutralsalze in wässeriger Lösung.* (Nach Verss. von **J. Würgler** und **Fr. Wittka**.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1289; C. **1915**. II. 591.) Vf. untersuchte, ob die *Neutralsalzverbb. der Aminosäuren* nur in festem Zustande oder auch in wss. Lsg. im Gleichgewicht mit ihren Komponenten u. Komplexionen existenzfähig sind. Es wurde die Löslichkeit der Aminosäuren bei Ggw. von Neutralsalzen, ferner das Drehungsvermögen u. Mol.-Gew. in salzhaltigen Lsgg. bestimmt. Es ergab sich, daß in den salzhaltigen Lsgg. ein Teil der Aminosäuren mit den Salzen u. ihren Ionen zu Komplexen verbunden ist. Es ist deshalb anzunehmen, daß auch in salzhaltigen wss. *Eiweiß*lsgg., auch im *Blutserum*, Neutralsalzverbb. vorkommen. — Die Löslichkeitsbestst. wurden mit *Glykokoll*, *Leucin*, *Phenylamin*, *Asparaginsäure* und *Glutaminsäure* vorgenommen; von Salzen kamen *Alkali-* und *Erdalkalisalze* in Verwendung. In allen Fällen, in denen feste Verbb. zwischen Salz und Aminosäure existieren, treten starke Löslichkeitserhöhungen ein. Die Verbb. müssen demnach auch in Lsg., im Dissoziationsgleichgewicht, bestehen. Für die Messung der Drehungswerte salzhaltiger Aminosäurelsgg. wurde aktives *Alanin* verwendet. Die Drehung des Alanins wird durch Salze stark beeinflußt (vgl. Tabellen im Original). Die Beeinflussung wächst mit der Salz- u. Alaninkonzentration, so daß schließlich fast der sechsfache Drehungswert erreicht wird. Die Drehungsänderungen sind ebenfalls auf B. von Molekülverbb. zurückzuführen. Für die Best. der Mol.-Geww. wurde *Glykokoll* verwendet. Die Gefrierpunktsdepression von Glykokoll + Salz war kleiner als die Summe der durch Salz und Glykokoll bedingten Einzeldepressionen. Je größer die Konzentration von Salz und Glykokoll, um so größer ist die Differenz der beiden Werte, selbst dann, wenn man sie auf gleiche Glykokollmengen bezieht. Auch diese Tatsachen beweisen die Existenz von Molekülverbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1938—43. 20/11. [16/10.] 1915. Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) SCHÖNFELD.

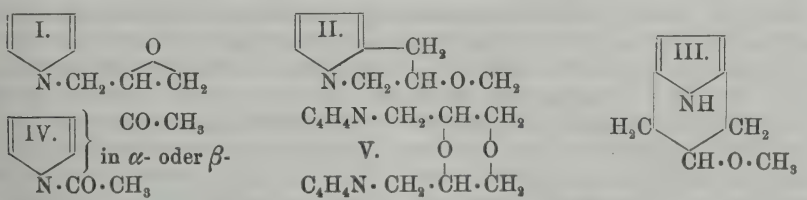
M. L. Crossley, *Die Trennung der Mono-β,2,6- und -2,7-sulfonsäuren des Anthrachinons.* Da bei der Trennung der *Mono-β,2,6-* und *-2,7-sulfonsäure des Anthrachinons* mittels der Kalksalze ein Teil der SS. mit dem $CaSO_4$ entfernt wird, so hat Vf. Verss. angestellt, die Na-Salze der SS. zu trennen. 50 g reines *Anthrachinon* werden mit 18 g konz. H_2SO_4 und 82 g rauchender H_2SO_4 (60% SO_3)

2 Stdn. auf 170° erhitzt, die dunkelrote Paste wird mit 1 l W. $^1/_2$ Stde. gekocht und h. filtriert. Das Filtrat wird mit konz. NaOH neutralisiert und zu einer dicken Paste eingeengt. Durch Absaugen erhält man ein Gemisch der Mono-β- und 2,6-Na-Sulfonate, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in W. getrennt werden. Das 2,6-Natriumsulfonat ist äußerst lichtempfindlich und färbt sich bald schwarz. Das rubinrote Filtrat des Na-Sulfonats wird durch A.-Ausfällung von Na_2SO_4 befreit. Durch Einengen und Lösen in W., sowie Ausfällen mit A. resultiert ein lachsfarbenes Salz. In W. mit goldgelber Farbe l., durch Zusatz von Leitungswasser schlägt die Farbe in Rot um, durch 24-stdg. Stehen im Sonnenlichte wird die Gelbfärbung zurückgebildet. Durch Zusatz von Leitungswasser wird die Rotfärbung wieder hervorgebracht, nach nochmaliger Belichtung resultiert wiederum die Gelbfärbung, die nun durch Wasserzusatz nicht mehr verändert wird. Wird die rote Lsg., mit wenig Alkali versetzt, belichtet, so verstärkt sich die Färbung zu Rubinrot. Die Verb. stellt einen sehr empfindlichen Indicator dar. Gelb in saurer Lsg., rötlich in alkal. Lsg. Die Rotfärbung wird durch CO_2 nicht beeinflußt. Unl. in Aceton, Eg., Bzl., A., Ä., Essigäther, Anilin, Lg., Nitrobenzol und Pyridin, wl. in Methylalkohol. Mit Chlf. resultiert ein dunkelrotes Öl, unl. in überschüssigem Chlf. Beim Stehen bilden sich schöne, rote, nadelförmige Krystalle, gegen Toluol ist das Verhalten ähnlich, es werden stabförmige Krystalle gebildet. Die in A. suspendierte Verb. gibt im Sonnenlicht ein unstabiles, schön dunkelgrün gefärbtes Prod. Die B. verläuft im Dunkeln sehr langsam. Die Zus. und Konstitution dieser neuen Substanz konnten noch nicht ermittelt werden. Aus dem Filtrat dieser lachsfarbenen Verb. erhält man durch Eindampfen das 2,7-Natriumsulfonat. Die Ausbeuten sind 2 g Mono-β-Na-Sulfonat, 60 g 2,6-Na-Sulfonat, 28 g 2,7-Na-Sulfonat und 9 g der neuen Substanz. Bei der Trennung mittels der Ca-Salze erhält man aus der gleichen Menge nur 40 g des 2,6-Sulfonats. Die Ausbeute an 2,7-Sulfonat beträgt 29 g, von dem Mono-β-Salz ist nur eine Spur erhalten, die neue Substanz konnte nicht nachgewiesen werden. Um das in der Technik „Silbersalz“ genannte Na-Salz der Mono-β-sulfonsäure des Anthrachinons als Hauptprod. zu erhalten, wird folgendermaßen verfahren: 50 g reines Anthrachinon werden mit 9 g konz. H_2SO_4 zu einer Paste verrührt und dann in einer verdeckten Kasserole mit 41 g rauchender H_2SO_4 (60% SO_3) 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Das mit W. gekochte Reaktionsprod. wird h. filtriert und das Filtrat mit NaOH versetzt, worauf man auf $^1/_3$ Vol. einengt. Durch Abkühlen erhält man das *Na-Salz der Mono-β-sulfonsäure des Anthrachinons*, das sog. „Silbersalz“ in einer Menge von 38 g. Die Ca-Behandlung des gleichen Reaktionsprod. ergibt nur 29 g. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2178—81. September [9/7.] 1915. Middletown, Conn. Chem. Lab. of Wesleyan Univ.) STEINHORST.

Em. Bourquelot, *Die biochemische Synthese der d-Glucoside einwertiger Alkohole.* II. *α-Alkyl-d-glucoside.* Eine Zusammenstellung der Ergebnisse einer Reihe von in Gemeinschaft mit **Aubry**, **Bridel** und **Hérissey** ausgeführten Arbeiten des Vfs. (Vgl. C. **1913**. I. 792. 1013. 1188; II. 156; **1914**. I. 792.) Nachzutragen ist folgendes. Die Glucosidbildung gelingt in analoger Weise auch beim n. Butyl- und Isobutylalkohol. Die Menge an gebundener Glucose steigt auch hier zunächst mit dem Alkoholgehalt der Fl., um dann abzunehmen. Die Verminderung der Enzymwrkg. beginnt aber beim Butyl- und Isobutylalkohol früher, als beim Methyl- und Äthylalkohol, entsprechend der größeren Giftigkeit der Butylalkohole für das Enzym. Ferner ist für einen gegebenen Alkoholgehalt, z. B. 6 g pro 100 ccm, die Menge an gebundener Glucose eine geringere, als beim Methyl- und Äthylalkohol. Der Isobutylalkohol scheint etwas weniger giftig zu sein, als der n. Butylalkohol. — Die

Enzymwrkg. der *α-Glucosidase* ist, ebenso wie diejenige der *β*-Glucosidase, eine umkehrbare. (Ann. Chim. [9] **3**. 287—337. Mai-Juni 1915.) DÜSTERBEHN.

Kurt Hess und **Heinrich Fink**, *Über die Einwirkung von Derivaten der Dreikohlenstoffreihe auf Pyrrol.* (II. vorläufige Mitteilung.) (1. Mitt. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3116; C. **1913**. II. 1987.) Im Anschluß an die Synthese des Hygrins beabsichtigten die Vff., das Cuskhygrin und event. auch das Tropin synthetisch darzustellen, und beschreiben die bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Ergebnisse ihrer Unterss. Pyrrolkalium gibt mit Epichlorhydrin das *1-N-Pyrrylpropan-2,3-oxyd* (I.). Aus diesem entsteht durch Anlagerung von HCl das *1-N-Pyrrylpropan-2-ol-3-chlorid*, $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, das bei der Methylierung den Methyläther $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$ liefert. Bei der Einw. von Ätzkali auf den Methyläther tritt unter HCl-Abspaltung Ringschluß wahrscheinlich in *α*-Stellung zum Stickstoff ein (Formel II.). Als Hauptprod. entsteht aber bei dieser Rk. der Monomethyläther des 1-N-Pyrrylpropan-2,3-diols, $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$; das Diol selbst wird durch Anlagerung von W. an das Pyrrylpropanoxyd gewonnen. Zur Erzielung besserer Ausbeuten an dem bicyclischen Körper II. haben die Vff. eine Reihe alkal. Mittel auf das Pyrrylpropanmethoxychlorid einwirken lassen und gefunden, daß sich Pyrrolkalium hierfür besonders eignet. Bei der Rk. bildet sich aus dem K-Salz Pyrrol und KCl. Neben dem bicyclischen Körper entsteht durch direkte Umsetzung der Chlorverb. mit Pyrrol eine Base $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NC_4H_4$, die einen gewissen Zusammenhang mit dem Cuskhygrin erkennen läßt. — Auch in anderen Fällen wird die gleiche Wrkg. des Pyrrolkaliums beobachtet. Läßt man dieses in indifferenten Mitteln auf Bromacetessigester einwirken, so erfolgt nicht Substitution des Pyrrolkerns durch das Acetessigesterradikal, sondern es entsteht durch die Halogenwasserstoff abspaltende Wrkg. des K-Salzes Succinylobernsteinsäureester. — Setzt man Pyrrolkalium mit dem *Methyläther des symm. Dichlorhydrins*, $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$, um, so erhält man in guter Ausbeute die bicyclische Verb. II. Daneben entsteht eine isomere Base, der wahrscheinlich die Formel III. zukommen dürfte. — Bei der Einw. von Pyrrolkalium auf den Essigester des symm. Dichlorhydrins, $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$, wird neben Pyrrylpropanoxyd ein neues *Diacetylpyrrol* (IV.) erhalten.



1-N-Pyrrylpropan-2,3-oxyd (I.). Aus Epichlorhydrin und Pyrrolkalium in sd. absol. Ä. neben dem dimeren Prod. $C_{14}H_{18}O_2N_2$ oder aus dem symm. Dichlorisopropylessigester mittels Pyrrolkalium in sd. Bzl. neben dem dimeren Prod. u. einem Diacetylpyrrol. Leichtflüssiges Öl; $Kp._{11}$ 93—94° (korr.); färbt sich beim Stehen gelb; besitzt einen senfölartigen Geruch. — *Dimeres Prod.* $C_{14}H_{18}O_2N_2$ (V.). Dickflüssiges Öl, $Kp._{16}$ 195—200°; läßt sich unter gewöhnlichem Druck destillieren; wl. in W.; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. Färbt sich beim Stehen etwas gelb; zeigt die Fichtenspanrk. Löst sich in konz. HCl mit gelber Farbe und zeigt beim Kochen mit dieser keine Verharzung. — *Diacetylpyrrol* (IV.). Prismen aus PAe., F. 55°; $Kp._{16-17}$ 105°; wl. in W., k. Lg. und PAe., sll. in A., Chlf., Bzl., ll. in Alkalien. Spaltet beim Kochen mit SS. Essigsäure ab. Die wss. Suspensionen reagieren auf Lackmus schwach sauer. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung.

Liefert ein krystallinisches K-Salz. Die Verb. ist nicht identisch mit dem Diacetylpyrrol von CIAMICIAN und DENNSTEDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 2953). — *1-N-Pyrrylpropan-2-ol-3-bromid*, $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$. Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Ä. auf Pyrrylpropanoxyd. Sirupöses Öl, $Kp._{14-15}$ 137 bis 139° unter geringer Zers. — *Verb.* $C_9H_{15}ON = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Beim Kochen einer Lsg. von Pyrrylpropanoxyd in Bzl. mit einer äth., mit Bzl. versetzten Äthylmagnesiumdromidlsg. neben dem obigen Bromhydrin. Etwas dickflüssiges Öl, $Kp._{14}$ 115—117°. — *Acetylverb. des 1-N-Pyrrylpropan-2-ol-3-bromids*, $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2Br$. Man setzt das Bromhydrin mit Äthylmagnesiumbromid in Ä. um und läßt auf das erhaltene Alkoholat Acetylchlorid einwirken. Sirup; färbt sich beim Stehen an der Luft rosa u. verharzt, zers. sich beim Erhitzen auch unter vermindertem Druck. — *3-Methyläther des 1-N-Pyrrylpropan-2,3-diols*, $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. Aus dem Acetat mittels methylalkoh. Na-Methylat auf dem Wasserbade neben anderen Prodd. Fl., $Kp._{12}$ 143°. — *p-Nitrobenzoesäureester des 1-N-Pyrrylpropan-2-ol-3-bromids*, $C_{14}H_{13}O_4N_2Br$. Aus dem Magnesiumbromidsalz des Bromhydrins (s. beim Acetat) mittels p-Nitrobenzoylchlorid. Krystalle aus A., Würfel aus Ä., F. 79—80°; wl. in k. A.; 1,7 g lösen sich in 20 ccm h. absol. A. — *1-N-Pyrrylpropan-2,3-diol*, $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. Beim Erhitzen von Pyrrylpropanoxyd mit W. im Rohr auf 100° in einer Stickstoffatmosphäre. Dickflüssiges Öl; $Kp._{15}$ 167—168°; l. in Ä., W., Bzl., wl. in Toluol, fast unl. in Xylol. Besitzt einen bitteren Geschmack. Wird durch k. konz. H_2SO_4 in das Pyrrylpropanoxyd übergeführt. Gibt mit CH_3J u. Ag_2O in absol. Methylalkohol ein Gemisch der beiden möglichen Methyläther. — *1-N-Pyrrylpropan-2-ol-3-chlorid*, $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. Bei der Einw. von HCl-Gas auf Pyrrylpropanoxyd in absol. Ä. unter Eiskühlung. Fl., $Kp._{12}$ 109—110°, $Kp._{19-20}$ 122,5°. — *1-N-Pyrrylpropan-2-methoxy-3-chlorid*, $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$. Aus dem Pyrrolpropanolchlorid mittels CH_3J und Ag_2O neben Pyrrylpropanoxyd. Dünnflüssiges Öl, $Kp._{20}$ 103,5—105°; wird durch HCl teilweise unter B. von 1,3-Dichlor-2-methoxypropan gespalten. — *Verb.* $C_8H_{11}ON$ (II.). Man erhitzt Pyrrol mit K auf 140°, trägt im Wasserstoffstrom Pyrrylpropanmethoxychlorid ein und hält die Suspension auf 120—130°. Daneben entsteht das 1,3-N-Pyrryl-2-methoxypropan, das man von der Verb. $C_8H_{11}ON$ durch fraktionierte Dest. trennt. Leicht bewegliches Öl, $Kp._{20}$ 73—74°. — *1,3-N-Pyrryl-2-methoxypropan*, $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NC_4H_4$. Dickflüssiges Öl; $Kp._{20}$ 149,5—150,5°. — *2-Methyläther des 1-N-Pyrrylpropan-2,3-diols*, $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. Beim Erhitzen von Pyrrylpropanmethoxychlorid mit 20%ig. methylalkoh. KOH im Rohr auf 130—135° neben geringen Mengen der Verb. $C_8H_{11}ON$ (II.). Öl von etwas dickflüssiger Konsistenz, $Kp._{26}$ 105 bis 108°; unl. in W., sonst ll. — *Symm. Dichlorpropanhydrinmethyläther*, $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$. Aus Dichlorhydrin, CH_3J und Ag_2O neben Epichlorhydrin. Leichtflüssiges Öl von großer Flüchtigkeit, $Kp._{740}$ 159—159,5°; $Kp._{20}$ 47,5°. — *Verb.* $C_5H_7O_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Aus symm. Dichloraceton u. K-Acetat in sd. Eg. Fl., $Kp._{14}$ 112—114°. — Suspendiert man Pyrrolkalium in trockenem Bzl. u. trägt unter Erwärmen (Glycerinbad 90°) im Wasserstoffstrome Dichlorisopropylmethyläther ein, so erhält man neben der oben erwähnten Verb. $C_8H_{11}ON$ (II.) die *Verb.* $C_8H_{11}ON$ (III.). Dickflüssiges Öl, $Kp._{11}$ 104,3—106°; ist mit Wasserdampf flüchtig, färbt sich an der Luft schnell dunkel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1986 bis 2005. 20/11. [29/9.] 1915. Freiburg i. B. Chem. Inst. d. Naturwissensch.-mathem. Fakultät d. Univ.) SCHMIDT.

William M. Dehn und **Earl M. Platt**, *Die Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf organische Basen.* Die Unterss. sind angestellt, um festzustellen, ob *Diphenylharnstoffchlorid* analog Acetylchlorid und Benzoylchlorid (vgl. Journ.

Americ. Chem. Soc. **36**. 2091; C. **1915**. I. 785) in absol. äth. Lsg. auf Basen einwirkt. Die Verss. ergaben, daß mit Ausnahme von *Piperidin*, *p-Toluidin* und einigen niederen Aminen der Fettreihe die Rk. eine äußerst träge ist. Es sind sehr wenige Additionsverbb. erhalten. Es sind weitere Beispiele der Nichtaustauschbarkeit von Teilen der fünfwertigen N-Verb. festgestellt. Bei den Toluidinen ist ein bemerkenswertes Beispiel „sterischer Hinderung" beobachtet. Daß Diphenylharnstoffchlorid weniger reaktionsfähig als Acetyl- oder Benzoylchlorid ist, ist erklärlich, aber daß es gegen Piperidin und p-Toluidin reaktionsfähig ist und gegen o- und m-Toluidin nicht, ist mittels der Ionentheorie nicht verständlich. Piperidin und Diphenylharnstoffchlorid ergeben glatt das Additionsprodukt *Diphenylpiperidylharnstoffhydrochlorid*. Das gleiche Prod. resultiert nicht aus Diphenylpiperidylharnstoff und HCl. p-Toluidin ergibt sofort einen Nd., m-Toluidin erst in 4 Monaten, o-Toluidin in 5 Monaten (Spuren), was nur auf sterischer Hinderung beruhen kann.

Experimenteller Teil. Primäre Basen. *p-Toluidin* gibt bei 70° im geschlossenen Rohr mit Diphenylharnstoffchlorid in absol. Ä. prismatische Nadeln von *p-Tolyldiphenylharnstoff*, $CH_3C_6H_4NH \cdot CON(C_6H_5)_2$, F. 130°, sll. in Chlf. und Ä., wl. in A. und Bzl., unl. in W. 50% des Krystallgemisches bestehen aus dem Hydrochlorid. — *m-Toluidin* gibt analog bei 115° (4 Stdn.) Krystalle vom F. 130 bis 180°, woraus *m-Tolyldiphenylharnstoff*, $CH_3C_6H_4NHCON(C_6H_5)_2$, vom F. 125 bis 126° isoliert wird, aus A. transparente, rhombische Platten. — *o-Toluidin* ergibt analog *o-Tolyldiphenylharnstoff*, $CH_3C_6H_4NHCON(C_6H_5)_2$, gereinigt, F. 119°. Rechteckige Platten oder Nadelbüschel. — *Phenylhydrazin*. Durch 2-stdg. Kochen unter Rückfluß resultiert *1,4,4-Triphenylsemicarbazid*, $C_6H_5NHNHCON(C_6H_5)_2$. Aus absol. A., F. 149—150°, rhombische Platten, swl. in W. — *p-Tolylhydrazin* ergibt in 2 Monaten einen geringen Nd. — *Diphenylhydrazin* (asymm.) das gleiche Resultat. — *Benzylphenylhydrazin* (asymm.). Nach 20-stdg. Kochen resultieren transparente Krystalle. — *α-Naphthylamin* ergibt einen schweren Nd., der einen Farbstoff enthält, im direkten Sonnenlichte. — *Benzidin*. Scheiben von Nadeln. — *p-Aminophenol*. 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Blauschwarzer Farbstoff. — *o-Chloranilin*. Im Sonnenlichte in 2 Monaten grauer Nd., durch 4-stdg. Erhitzen auf 200° dunkelbraune, feste M. — *p-Bromanilin*. Nach 2 Monaten im Sonnenlichte keilförmige Krystalle. — *p-Anisidin*. Tiefrotes, gummiartiges Öl nach 4 Stdn. bei 200°. — *Isobutylamin*. Scheiben von Nadeln; ein lichtbrechendes Öl. — *Hexylamin*. Krystalle, die bei 183° erweichen und bei 230° schmelzen. Die Original-Ä.-Lsg. ergibt ein lichtbrechendes Öl. — *Heptylamin*. Ein lichtbrechendes Öl.

Sekundäre Amine. *Piperidin*. Die Krystalle enthalten 75% *Diphenylpiperidylharnstoffhydrochlorid*, $(C_6H_5)_2NCOCl \cdot NC_5H_{11}$. — *Diphenylpiperidylharnstoff*, $(C_6H_5)_2NCO \cdot NC_5H_{10}$. Hexagonale und rhombische Platten vom F. 122°. — *Diisobutylamin*. Rhombische Platten vom F. 240°; die Ä.-Lsg. gibt hygroskopische Nadeln vom F. 60°. — *Diisoamylamin*. Krystalle vom F. 147—230°; lichtbrechendes Öl. — *Diphenylamin*. Amorpher Nd. — *Phthalimid*. 2 Stdn. in Xylol auf 220° erhitzt keine Rk.

Tertiäre Amine. *Chinolin*. Amorpher Nd. — *Pyridin*. Rotschwarzer Nd. — *Picolin*. Schokoladenfarbener Nd. — *Triäthylamin*. Transparente, prismatische Nadeln. — *Triisobutylamin*. Würfel- oder spindelförmige Krystalle. — *Triisoamylamin*. Kleine Nadeln. — *Diäthylanilin*. Wenig schmutzigbrauner Nd. — *Tribenzylamin*. Kubische M., bezw. kahnförmige Prismen. Einige der erhaltenen Verbb. sollen näher untersucht werden. Die erhaltenen Ndd. sind stets abfiltriert und mit absol. Ä. gewaschen und nach dem Trocknen analysiert. Durch W. werden sie hydrolysiert und so die Pb_2NCO-substituierten Prodd. der Basen durch Ä.-Extraktion der wss. Lsg. erhalten. Die originale Ä.-Lsg. wird mit HCl zur

Entfernung der Basen geschüttelt. Durch Einengen resultieren Gemische von Diphenylharnstoffhydrochlorid und den Ph_2NCO-substituierten Prodd. der Basen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2122—30. September [28/6.] 1915. Seattle. Univ. of Washington. Chem. Lab.) STEINHORST.

Hans Einbeck, *Alkaloidchemie* (vgl. C. **1914**. I. 1509). Bericht über die Fortschritte im Jahre 1914. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **11**. 185 bis 192. 15/10. 1915.) PFLÜCKE.

H. C. Biddle und **O. L. Brauer**, *Über die Umwandlung von Cinchonin in Cinchotoxin.* Teil VI. *Katalysen mit schwachen Säuren.* (Teil V.: BIDDLE, Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 84; C. **1914**. I. 789.) Das Verhältnis der Umwandlung von *Cinchonin* in *Cinchotoxin* vergrößert sich graduell mit steigender Konzentration an organischer S., wie Essigsäure. Das Säureverhältnis, welches untersucht ist, liegt zwischen 0,05-molal u. 8,0-molal. Innerhalb dieser Grenzen scheint die Reaktionsgeschwindigkeit eine direkte Funktion der nicht ionisierten organischen S. zu sein. In Eg. (17,24 molal) fällt das Verhältnis unter den Wert für die 8,0-molale S. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit verschiedener organischer SS. gleicher Konzentration verringert sich mit steigendem Wert der Dissoziationskonstante der betreffenden SS. Die Funktion der organischen S. stellt die eines wahren Katalysators dar, der beschleunigend, aber nicht hervorrufend auf die Rk. einwirkt, wie es für den Fall, daß Cinchonindihydrochlorid ein niedriges, aber meßbares Umwandlungsverhältnis ergibt, erwiesen ist. Die Wrkg. des H^+-Ions besteht in der Aufhebung des Reaktionsverhältnisses. In Lsgg. einheitlicher Konzentration in bezug auf Cinchonin (0,1-molal) und Essigsäure (1,0-molal) ruft eine Vergrößerung der H^+-Ionen, hervorgerufen durch HCl-Zusatz, ein Fallen des Umwandlungsverhältnisses hervor, bis die Rk. praktisch aufhört, was bei einer Konzentration von 0,3-molal HCl der Fall ist. In Lsgg. verschiedener Salze des Alkaloids, wie Cinchoninacetat, Cinchoninmonohydrochlorid u. Cinchonindihydrochlorid, ruft eine Erhöhung der Konzentration der organischen S. ein erhöhtes Reaktionsverhältnis hervor. Die Verhältnisse für gleiche Konzentration an organischer S. sind indessen geringer für den Fall, daß die Salze durch partielle Hydrolyse in Lsg. die größere H^+-Ionenkonzentration ergeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2065—82. Sept. [19/6.] 1915. Berkeley, Univ. of California. Dept. of Chem.) STEINHORST.

H. C. Biddle und **R. H. Butzbach**, *Das Umwandlungsverhältnis von Cinchonidin in Cinchotoxin.* Teil VII. *Katalysen mit schwachen Säuren.* (Teil VI. s. vorst. Ref.) Das Umwandlungsverhältnis von *Cinchonidin* in *Cinchotoxin* in Ggw. von organischen SS. wird in gleicher Weise wie das des stereoisomeren Cinchonins beeinflußt. Mit SS., wie Essig- u. Ameisensäure, wird durch erhöhte Konzentration an S. eine Beschleunigung der Umwandlungsgeschwindigkeit hervorgerufen. Die Wrkg. erhöhter Konzentration an H^+-Ion ruft, wie im Falle des Cinchonins, eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor. In Lsgg. einheitlicher Konzentration in bezug auf Cinchonidin (0,1-molal) in Ggw. von Essigsäure führt eine erhöhte HCl-Konzentration zu einer Verlangsamung der Umwandlungsgeschwindigkeit, bis die Rk. völlig aufhört. Das allgemeine Umwandlungsverhältnis des Cinchonidins in Cinchotoxin ist geringer als das des stereoisomeren Cinchonins unter gleichen Bedingungen in bezug auf Temp. u. Konzentration an S. Das Verhältnis zwischen den mittleren Werten beider Verhältnisse ist unter gleichen Bedingungen 1 : 1,21. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2082—87. Sept. [19/7.] 1915. Berkeley, Univ. of California. Dept. of Chem.) STEINHORST.

H. C. Biddle, *Über die Natur der Katalyse bei der Umwandlung der Cinchonaalkaloide in ihre Toxine.* Teil VIII. *Über Katalyse mit schwachen Säuren.* (Teil VII. s. vorst. Ref.) Die Konzentration an H^+-Ionen in einer Lsg. eines *Cinchonaalkaloids*, enthaltend SS. verschiedener Konzentration, ist mit genügender Genauigkeit zu berechnen, um die Wrkg. verschiedener Ionenkonzentrationen auf das Umwandlungsverhältnis des Alkaloids in das Toxin bestimmen zu können. Die Kurve, die durch Auftragen der spezifischen Rk. gegenüber den Konzentrationen an H^+-Ion, für Lsgg. konstanter Konzentration in bezug auf die nicht dissoziierte organische S., erhalten wird, stellt eine regelmäßige Kurve dar, in welcher die spezifischen Reaktionsverhältnisse sich um so schneller ändern, je niedriger die H^+-Ionenkonzentration ist. Das spezifische Reaktionsverhältnis ist bei konstanter Konzentration der katalysierenden S. in Lsgg. von konstanter Konzentration in bezug auf das Alkaloid direkt proportional der Konzentration des univalenten *Cinchonin-* oder *Cinchonidin*ions, nämlich $K_{2\infty}$ $(Cin.H^+)$. Das spezifische Reaktionsverhältnis bei konstanter Konzentration des univalenten Cinchonins oder Cinchonidins ist eine lineare Funktion der Konzentration der nicht dissoziierten S., nämlich $K_2 = K' + S\,C'$. Dies Resultat ist von Bedeutung, denn es erweist die Tatsache, daß ein nicht dissoziiertes Molekül (in diesem Falle ein nicht ionisierter Elektrolyt) in einer homogenen Lsg. als direkter Katalysator dienen kann, und zwar über einen großen Konzentrationsraum. Für Essigsäure ist das Gesetz für Konzentrationen nicht dissoziierter S. zwischen 0,0485-molal und 7,85-molal bestätigt. Die obigen Beziehungen werden entsprechend durch die allgemeine Gleichung:

$$K_2 = (K_0' + S_0\,C') \frac{(Cin.H^+)}{(Cin.H^+) + (Cin.H_2^{++})}$$

ausgedrückt, welche die Verwendung auch für verschiedene Konzentrationen des Alkaloids gestattet. Die spezifische katalytische Wrkg. der drei organischen SS., Ameisen-, Essig- u. Propionsäure, wächst in der genannten Reihe. Das absolute Reaktionsverhältnis für eine organische S. S_0 scheint direkt proportional den Mol.-Geww. der betreffenden S. zu sein, die Beziehung dürfte wahrscheinlich zufällig sein. Das spezifische Reaktionsverhältnis, welches aus theoretischen Gründen unter gleichen Bedingungen unabhängig von der anfänglichen Konzentration an Cinchonin, bezw. Cinchonidin sein sollte, verringert sich langsam mit steigender Alkaloidkonzentration. Diese Tatsache kann nicht als abnormal betrachtet werden, da ähnliche Änderungen des Reaktionsverhältnisses unter gleichen Bedingungen bei Katalysen wie der Rohrzuckerinversion u. der Esterhydrolyse entstehen. Die spezifischen Reaktionsverhältnisse der beiden isomeren Alkaloide ergeben unter gleichen Bedingungen ein konstantes Verhältnis zueinander; der mittlere Wert beträgt Cinchonidin : Cinchonin 1 : 1,21. Diese Differenz bei dem Umwandlungsverhältnis hängt wahrscheinlich allein von der stereoisomeren Differenz der beiden Alkaloidmoleküle ab. Die Einzelheiten sind aus den zahlreichen Tabellen und Kurven zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2088—2112. Sept. [19/7.] 1915. Berkeley, Univ. of California. Dept. of Chem.) STEINHORST.

Physiologische Chemie.

Vernon K. Krieble, *Enzyme, die synthetische und hydrolytische Oxynitrilase.* Teil II. (Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1643; C. **1913**. II. 1883.) Zu den Verss. ist die Herst. absolut reinen *Benzaldehyds* nötig, derselbe ist unter N aufzubewahren. Eine Änderung im Gleichgewichtspunkte bei der Synthese des Benzaldehydcyanhydrins durch *Oxynitrilasen* verschiedener Herkunft konnte nicht konsta-

tiert werden. Die von ROSENTHALER (Biochem. Ztschr. **28**. 408; **50**. 486; C. **1910**. II. 1829; **1913**. II. 56; Arch. der Pharm. **251**. 56. 85; C. **1913**. I. 1282. 1287) erhaltene Trennung eines hydrolytischen Enzyms von einem synthetischen Enzym eines Oxynitrilasepräparates konnte nicht bestätigt werden. Die Unters. der allgemeinen Eigenschaften der Oxynitrilase wird fortgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2205—13. September [8/7.] 1915. Montreal, Canada. MC GILL Univ. Lab. of Organic Chem.) STEINHORST.

P. Doby, *Über Pflanzenenzyme. IV. Die Invertase der Kartoffelblätter.* (III. vgl. G. DOBY und J. BODNÁR, Biochem. Ztschr. **68**. 191; C. **1915**. I. 793.) Es wurde Preßsaft der Blätter benutzt, um das unveränderte natürliche Enzymsystem untersuchen zu können. In dem Safte wurde die Ggw. einer Invertase nachgewiesen, die kochunbeständig ist. Die Rk., deren Gang anfangs mittels der MOHR-BERTRANDschen Zuckertitration, später, nachdem die völlige Klärung der Fl. gelungen war, polarimetrisch verfolgt wurde, zeigt den Charakter der monomolekularen. Die Aktivität des Saftes nimmt schon innerhalb 24 Stdn. bei antiseptischer Aufbewahrung ab. Es zeigte sich ferner, daß die Aktivität um so geringer ist, je stärkerer Druck beim Auspressen angewendet wurde. Hierfür kann entweder die große Empfindlichkeit des Enzyms verantwortlich sein, oder es können durch den stärkeren Druck aus den nunmehr völlig zertrümmerten Zellen irgendwelche hemmende Stoffe austreten. Die Aufklärung bleibt späteren Verss. vorbehalten. (Biochem. Ztschr. **71**. 495—500. 29/10. [25/9.] 1915. Magyaróvár. Kgl. ungar. landwirtsch.-chem. Versuchsstation.) SPIEGEL.

Edward B. Meigs, *Die Asche der Muskulatur der Venusmuschel unter Berücksichtigung ihrer osmotischen Eigenschaften.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **17**. 91; C. **1914**. I. 1445.) Der Adduktormuskel von Venus mercenaria wurde auf seinen Gehalt an Asche, H_2O, fester Substanz, K, Na, Ca, Mg, Fe, P, S und Cl untersucht. Die Ergebnisse der Analyse lehren, daß die im Muskel enthaltenen Salze nicht ausreichen, um den osmotischen Druck des W. im Muskel dem des Meerwassers gleich zu machen. Ein beträchtlicher Teil des im Muskel enthaltenen W. muß demnach an die Kolloide in solcher Weise gebunden sein, daß es als Lösungsmittel für Salze nicht mehr auftreten kann. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 493—98. Oktober 1915. Woods Hole, Massachusetts.) HENLE.

J. H. Long und **F. Fenger**, *Über die Reaktionen des Pankreas.* Die Verss. haben ergeben, daß es möglich ist, den Preßsaft zerkleinerter Pankreas zu trennen. Durch Zentrifugieren (3000 Umdrehungen oder mehr per Minute) wird die zerkleinerte M. in drei Teile zerlegt. Die untere Schicht besteht hauptsächlich aus Protein, die mittlere Schicht stellt eine klare Fl. dar, die obere Schicht ist fest u. enthält viel Fett. Die wss. Schicht besitzt eine ausgesprochen saure Rk., verschieden von dem sogenannten Pankreassaft, welche Rk. nahezu konstant ist für Rind- und Schweinedrüsen. Der Saft enthält viel Phosphat, wahrscheinlich saures Phosphat. Diese Rk. ist konstant und charakteristisch wie jene des Blutes und kann nahezu durch die Beziehung $C_H = 29 \times 10^{-7}$ ausgedrückt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2213—19. September [26/7.] 1915. Chicago. Illinois. Lab. of the Northwestern Univ. Medical School and the Research Lab. of ARMOUR and Co.) STEINHORST.

David Fraser Harris und **Henry Jermain Maude Creighton**, *Studien über Reduktase. IV. Der Einfluß von Alkaloiden und anderen narkotischen Giften auf Reduktase.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **21**. 303; C. **1915**. II. 749.) Die

Reduktion von Oxyhämoglobin durch Preßsaft aus Leber und Gehirn der Katze wurde spektroskopisch untersucht und verglichen mit der Reduktion von Oxyhämoglobin durch Preßsaft, welchem Nicotin, Cocain, Morphin, Strychnin, Aconitin, Atropin, Hyoscin, Chinin, Kaffein, Äthylalkohol, Äthyläther, Chlf., As_2O_3, KCN, $HgCl_2$, Na_3AsO_3, $AsCl_3$, OsO_4, $MnCl_2$, NH_4Br, HCHO, NH_4Cl zugefügt war. Die Verss. lehren, daß ausgesprochene Protoplasmagifte die Reduktase der Leber und des Gehirns nur wenig schädigen; die Reduktion des Oxyhämoglobins durch den Preßsaft wurde durch den Zusatz der genannten Gifte zwar meist in mehr oder weniger ausgesprochenem Maße verlangsamt, aber niemals aufgehoben. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 535—45. Oktober 1915. Halifax u. Swarthmore.) HENLE.

Lewis Neilson Clark, *Die Einwirkung von Hypophysensubstanz auf die Eiererzeugung beim Haushuhn.* (Vgl. PEARL, SURFACE, Journ. of Biol. Chem. **21**. 95; C. **1915**. II. 716.) Wurden Hühner mit getrockneter Substanz des Vorderlappens der Hypophyse von Kälbern und Lämmern gefüttert, so legten sie mehr Eier als vorher; auch erwies sich die Ausbrütbarkeit der Eier als gesteigert. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 485—91. Okt. 1915. Port Hope, Ontario. Oldham Farm.) HENLE.

Frederick S. Hammett, *Die Stickstoffausscheidung der Katze bei purinfreier und purinreicher Ernährung.* Es wurde der Gesamt-N-, Harnstoff-, NH_3-, Harnsäure- und Kreatiningehalt des Harns von Katzen bei purinfreier und purinreicher Ernährung bestimmt. Bei purinfreier Kost wurde nur sehr wenig Harnsäure ausgeschieden (der Harnsäure-N betrug ca. 0,01% des Gesamt-N); bei purinreicher Kost war wesentlich mehr Harnsäure im Harn zugegen (ca. 0,1% des Gesamt-N war als Harnsäure-N vorhanden). Von der Harnsäure abgesehen, scheint die N-Ausscheidung bei der Katze denselben Gesetzen zu unterliegen wie beim Menschen. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 551—58. Oktober 1915. Boston. HARVARD Medical School.) HENLE.

H. J. Hamburger, *Der Einfluß des osmotischen Druckes auf das Volumen roter Blutkörperchen und das Permeabilitätsproblem.* Eine Berichtigung. Es ist zwar das Verdienst von S. G. HEDIN, zuerst die Zentrifugalkraft zur Best. des Volumens tierischer Zellen, und zwar von roten Blutkörpern, benutzt zu haben (Skand. Arch. f. Physiol. **2**. 134 u. 360). Unrichtig ist aber die in neueren Lehrbüchern und zusammenfassenden Darstst., z. B. von HEDIN und von HÖBER, enthaltene Meinung, daß jener auch zuerst den Einfluß des osmotischen Druckes auf das Blutkörperchenvolumen nachgewiesen habe. Dies ist vielmehr durch Vf. (Zentralblatt f. Physiol. 1893) und dann auch noch von GRYNS (Zittingsverlag der Koninkl. Akad. d. Wetensch. te Amsterdam 24/2. 1894) vor HEDIN geschehen. Ebenso hat Vf. auch zuerst (1889) das Problem der Permeabilität der tierischen Zellen angebahnt, indem er auf chemischem Wege die Durchgängigkeit der roten Blutkörper für Cl, PO_4 usw. direkt nachwies (vgl. HAMBURGER, Osmotischer Druck und Ionenlehre, Bd. I, S. 203). (Biochem. Ztschr. **71**. 464—67. 29/10. [30/7.] 1915. Groningen.) SPIEGEL.

Frank P. Underhill und **Byron M. Hendrix**, *Findet in der durchströmten Niere Fettbildung statt?* Kaninchennieren, die 24 Stdn. lang mit w. RINGERscher Lsg. durchströmt waren, ergaben bei der Analyse in der Regel einen höheren Fettgehalt als frische Kaninchennieren; doch beruht dieser Befund allem Anschein nach darauf, daß die durch die Durchströmung ödematös gewordene Niere sich nicht mehr in einem für die Analyse geeigneten Zustand befindet, und letztere demnach falsche Ergebnisse liefert. Eine B. von Fett aus Eiweiß dürfte in der

durchströmten Niere nicht stattfinden. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 471—75. Oktober 1915. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

V. Henriques, *Untersuchungen über die Verbrennung in den Lungen und einige Bemerkungen über die Bestimmung der Gase des Blutes.* Für Entscheidung der Frage, ob eine Lungenverbrennung stattfindet, war zunächst eine Prüfung der Genauigkeit bei Best. der Blutgase erforderlich. Durch Auspumpung und folgende Analyse der Gase von defibriniertem Blut oder Oxalatblut kann man bei gleichzeitiger Best. von 3 Proben gut übereinstimmende Ergebnisse erreichen, wenn man dafür sorgt, daß das Blut während der Probenahme ständig in Bewegung gehalten wird, so daß eine Fällung der Blutkörper ausgeschlossen ist, und wenn die Probenahme schnell erfolgt. Bei langsamer Entnahme von Blut, das in den Gefäßen von intravenös mit Hirudin behandelten Tieren kreist, läßt sich keine annähernd so gute Übereinstimmung der Zahlen für den Luftgehalt des Blutes erreichen; die Blutkörperchen sind infolge der Hirudinwirkung geneigt, in den verhältnismäßig langen Leitungen zu Boden zu sinken, so daß die gleichzeitig entnommenen Blutproben nicht einheitlich sind.

Bei gleichzeitiger Entnahme von Blut aus dem rechten Herzen und aus der Pulmonalarterie ließ sich in beiden innerhalb der Versuchsfehler gleicher Gehalt an CO_2 und O_2 nachweisen. Das Blut aus dem rechten Herzen entspricht also in der Zus. dem in die Lunge einströmenden.

In besonderen Verss. wurden Ausscheidung von CO_2 und Aufnahme von O_2 durch die Lungen gleichzeitig mit dem Gasgehalt des zur Lunge strömenden und des aus der Lunge kommenden Blutes bestimmt. Die in der Zeiteinheit durch die Lunge strömende Blutmenge wurde vor und nach dem Vers. ermittelt. Aus den gefundenen Werten ergibt sich in Übereinstimmung mit EVANS und STARLING, daß die von BOHR und Vf. früher aufgestellte Lehre von einem besonderen Verbrennungsprozeß in den Lungen nicht aufrechterhalten werden kann. (Biochem. Ztschr. **71**. 481—94. 29/10. [11/9.] 1915. Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

Pietro Montuschi, *Über die Beeinflussung des Stickstoffwechsels durch subcutan verabreichtes linksdrehendes und synthetisches Glycerophosphat.* Linksdrehendes glycerinphosphorsaures Na bewirkt am Kaninchen bei subcutaner Injektion eine leichte, synthetisches eine stärkere Zunahme der Harnstoffausscheidung. Durch beide Präparate wird der Ernährungszustand verbessert (vgl. hierzu MAESTRO und CASTALDI, Arch. d. Farmacol. sperim. **19**. 352; C. **1915**. II. 284). (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 29—37. 1/7. Florenz. Lab. d. materia medica. Ist di Studi superiori.) GUGGENHEIM.

Frank P. Underhill und **John R. Murlin**, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. X. Der Einfluß von Hydrazin auf den respiratorischen Quotienten und auf die Wärmeerzeugung.* (Forts. von UNDERHILL, HOGAN, Journ. of Biol. Chem. **20**. 211; C. **1915**. II. 158.) Die subcutane Injektion von Hydrazin hatte bei fastenden Hunden eine um die 36. Stunde nach der Injektion einsetzende und bis zur 46. Stunde anhaltende Steigerung des respiratorischen Quotienten zur Folge; ein Beweis dafür, daß während dieser Periode eine gesteigerte Verbrennung von Kohlenhydraten erfolgt. Diese Erscheinung erklärt die früher beobachtete Verminderung des Blutzuckers und das Verschwinden des Glykogens aus Leber und Muskeln. Auf die Wärmeerzeugung war die Verabreichung von Hydrazin ohne Einfluß. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 499—504. Oktober 1915.) HENLE.

David Marine, *Quantitative Untersuchungen über die Aufnahme von Jod durch die Schilddrüse lebender Hunde.* Hunde, denen man eine Häfte der Schilddrüse

exstirpiert hatte, erhielten 10 Tage lang per os KJ oder NaJ; alsdann wurde auch die zweite Hälfte der Schilddrüse entfernt, und ihr Jodgehalt verglichen mit dem der vor der Jodfütterung entfernten Hälfte. Die Verss. lehren, daß die lebende Schilddrüse große Mengen zugeführten anorganischen Jods zu absorbieren vermag. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 547—50. Oktober 1915. Cleveland, Ohio. Western Reserve University.) HENLE.

Rodolfo Meneguzzi, *Über die antagonistische Wirkung zwischen Schwefelwasserstoff und den oral zugeführten Schwermetallsalzen.* Die in vitro u. an Kaninchen und Hunden ausgeführten Versuche führten zu folgenden Resultaten: Fällt man Schwermetallsalze — $HgCl_2$, $CuSO_4$, $Pb(CH_3COO)_2$ — in kolloidalem Milieu (Pepton WITTE, Eiereiweiß, Stärkekleister, Sirupus simplex) mit H_2S, so können die Verhältnisse stets so gewählt werden, daß kolloidale Niederschläge entstehen. Die einmalige und chronische Verabreichung von kolloidalem CuS, HgS und PbS an Hunde u. Kaninchen erwies sich auch in relativ großen Dosen (bis 0,5 g pro kg) als unschädlich. Hierbei werden die Sulfide aus dem Sol- in den Gelzustand übergeführt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 67—82. 15/7. Padua. Ist. di materia medica d. Univ.) GUGGENHEIM.

Italo Simon, *Untersuchungen über die Wirkung des Glycerins. I. Über die hämolytische Wirkung des Glycerins in vivo und in vitro.* Ochsen- und Kaninchenblut werden durch wss. Lsgg. von *Glycerin* in jeder Konzentration (von 0—97%) hämolysiert, und zwar letzteres bedeutend rascher als das erstere. Bei geringer Konzentration des Glycerins löst dieses die Blutkörperchen sehr rasch, weil sich zur Eigenwirkung des Glycerins der Einfluß der Hypotonie addiert. Die zur Hämolyse erforderliche Zeit nimmt anfangs mit steigender Konzentration zu u. erreicht ein Maximum bei 55%ig. Glycerin für das Ochsenblut, bei 50%ig. für das Kaninchenblut. Mit weiter steigendem Glyceringehalt nimmt dann die Hämolysegeschwindigkeit sehr rasch zu. Dieses Verhalten erklärt sich durch die Tatsache, daß die steigende Viscosität, die kolloiden Eigenschaften und die Hypertonie der konzentrierteren Glycerinlsgg. zu Anfang der hämolysierenden Wrkg. des Glycerins entgegenarbeiten, bis, bei Überschreiten des Optimums, diese wieder die Oberhand erhalten. Der Einfluß der Viscosität und der Hypertonie auf die Glycerinhämolyse wurde in gesonderten Versuchsröhren bei Verwendung von Gummilsg., Serum und Zuckerlösungen studiert. Durch Verwendung isotonischer Glycerinlsgg. wurde festgestellt, daß die Hämolyse der Blutkörperchen der beiden Tierarten bei derselben Konzentration des Glycerins erfolgt, u. daß nur die Hämolysenzeiten für die beiden Blutarten differieren.

Subcutane u. intraperitoneale Injektion bewirken am Kaninchen stets schwere lokale und allgemeine Vergiftungserscheinungen. Wenn die verabreichte Glycerindosis 2,5 g pro kg überschreitet, so tritt stets Hämoglobinurie ein, gleichgültig, ob das Glycerin in verd. oder in konz. Lsg. injiziert wird. Geringere Glycerinmengen bewirken keine Hämoglobinurie. Dies erklärt sich durch die Annahme, daß sämtliche injizierten Glycerinlsgg., die an sich hypertonisch sind nach der Injektion im Organismus durch osmotischen Ausgleich allmählich dieselbe Konzentration erlangen. Wenn die infolge der lokalen Reizwirkung des Glycerins austretenden Blutkörperchen mit dieser Glycerinlsg. in Kontakt kommen, werden sie hämolysiert. Überschreitet die freigewordene Hämoglobinmenge das Quantum, welches vom Organismus zurückgehalten werden kann, so erfolgt Hämoglobinurie. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 120—28. 1/8. 145—65. 15/8. 1915. Padua. Pharm. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Frank P. Underhill und **Byron M. Hendrix**, *Studien über die physiologische Wirkung einiger Proteinderivate. I. Sind aus Zein und Gliadin bereitete Proteosen physiologisch aktiv?* Die intravenöse Injektion von Zeosen oder Gliadosen hatte bei Hunden ein Absinken des arteriellen Blutdruckes und eine Herabsetzung der Koagulierbarkeit des Blutes zur Folge. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 443—52. Oktober 1915. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Frank P. Underhill und **Byron M. Hendrix**, *Studien über die physiologische Wirkung einiger Proteinderivate. II. Die Beziehungen zwischen Racemisierung und physiologischer Wirkung bei Proteinen und Proteosen.* Es wurde die Einw. der intravenösen Injektion verschiedener Proteine und Proteosen auf Blutdruck und Koagulierbarkeit des Blutes bei Hunden untersucht. Rohes racemisiertes Casein, Eialbumin und Zein setzten Blutdruck und Blutgerinnbarkeit herab, erwiesen sich also als toxisch, wogegen gereinigtes racemisiertes Casein, Eialbumin u. Zein sich als ungiftig erwiesen. Die giftige Substanz war in der beim Auswaschen der rohen racemisierten Proteine sich ergebenden Waschfl. enthalten und ließ sich aus den racemisierten Proteinen zum Teil auch durch Extraktion mit A. entfernen. Durch saure Digestion von racemisiertem Casein dargestellte Caseosen waren ebenso giftig wie die Caseosen aus nativem Casein. Racemisierte Zeosen erwiesen sich im Gegensatz zu racemisierten Caseosen und Eialbumosen als ungiftig. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 453—64. Oktober 1915. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Frank P. Underhill und **Byron M. Hendrix**, *Studien über die physiologische Wirkung einiger Proteinderivate. III. Die physiologische Wirkung von Vaughans „rohem löslichem Gift“.* Wurde Hunden das durch Digestion von Casein oder Zein mit alkoh. NaOH zu gewinnende „VAUGHANsche rohe lösliche Gift“ intravenös injiziert, so erfolgte rasches Absinken des Blutdrucks, u. das nach der Injektion entnommene Blut zeigte, entgegen den Angaben von EDMUNDS (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. Tl. **17**. 105; C. **1913**. I. 1531), keinerlei Neigung mehr, zu gerinnen. Die Tiere starben meist wenige Minuten nach der Injektion. Auch beim Kaninchen verursachte die Injektion des VAUGHANschen Prod. schon in geringen Mengen schwere Erscheinungen oder den Tod. Wurde das VAUGHANsche Prod. mit 3%ig. HCl gekocht, bis es keine Biuretrk. mehr gab, so wurde das giftige Prinzip zerstört. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 465—70. Oktober 1915. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Walther Löb, *Über Strahlenwirkung auf Kolloide.* Vf. weist auf den wahrscheinlichen Zusammenhang der von FERNAU u. PAULI (Biochem. Ztschr. **70**. 426; C. **1915**. II. 751) durch Bestrahlung mit durchdringenden Ra-Strahlen u. der von ihm selbst und SATO (Biochem. Ztschr. **69**. 1; C. **1915**. I. 1128) durch stille Entladung erreichten Veränderung von Kolloiden hin. (Biochem. Ztschr. **71**. 479—80. 29/10. [2/9.] 1915. Berlin. Biochem. Abt. d. VIRCHOW-Krankenhauses.) SPIEGEL.

Claudio Fermi, *Zeitpunkt und Zeitdauer des Auftretens von Antikörpern im Blute von Menschen und Pferden bei der Antiwutgiftbehandlung nach Fermi. Beitrag zum Studium des Mechanismus der Antiwutgiftimmunisierung.* 7. Mitteilung. (6. Mitt. Arch. d. Farmacol. sperim. **19**. 473; C. **1915**. II. 969.) Die Best. der immunisierenden und lyssiciden Eigenschaften des Serums von nach FERMI behandelten Menschen und Pferden 4, 15 und 18 Tage nach beendeter Behandlung ergab eine bedeutend höhere Wertigkeit des menschlichen Serums. Die Antikörper im Blute der vaccinebehandelten Pferde und damit deren lyssicide und immuni-

sierende Eigenschaften waren noch 6 Monate nach beendeter Vaccinierung erhalten. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 1—28. 1/7. 1915. Sassari. Wutgiftabteilung des Hygien. Inst.) GUGGENHEIM.

Claudio Fermi, *Immunisierendes und lyssicides Vermögen einiger normaler Seren. Beitrag zum Mechanismus der Antiwutgiftimmunisierung.* 8. Mitteilung. Die Seren von Pferd, Schwein, Ochs, Hund, Katze, Kaninchen, Maus, Ratte, Huhn, Taube erwiesen sich stets frei von lyssiciden und immunisierenden Eigenschaften. Das Meerschweinchenserum jedoch besitzt ein ausgesprochen lyssicides Vermögen, sowie eine gewisse immunisierende Fähigkeit. Die Aktivität des Antiwutgiftserums wird jedoch durch Zugabe von Meerschweinchenserum als Komplement nicht verstärkt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 108—19. 1/8. 1915. Sassari. Antiwutgiftabteilung des Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Karl Kisskalt, *Über die Beziehungen der tödlichen Dosis zur Oberfläche.* Vf. hat früher (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **71**. 472; C. **1912**. II. 1685) darauf hingewiesen, daß bei Berechnung der Giftigkeit von Gasen die Oberfläche der Versuchstiere in Betracht gezogen werden müsse. Die Angaben von DREYER und WALKER (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **87**. 319; C. **1914**. I. 1843), nach denen für alle Gifte die tödliche Dosis im Verhältnis zur Körperoberfläche stehe, schienen ihm aber zu weitgehend u. auch in den angeführten Versuchsergebnissen nicht zureichend begründet. Er machte Verss. an 322 Ratten verschiedener Größe mit Kaffein. Es ergab sich folgendes: 1. Die drei Altersgruppen (große Ratten von 120 g u. mehr, mittlere von 40—119 g, kleine von weniger als 40 g) verhalten sich in jedem Falle verschieden. — 2. Bei Einteilung in noch kleinere Gruppen zeigt sich, daß nur Tiere von 40—70 g die gleiche Widerstandsfähigkeit haben. Die mittlere tödliche Dosis beträgt für diese 0,2651 mg pro kg Körpergewicht mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0,014 und einer Streuung von 0,018. — 3. Bei Berechnung nach dem Gewicht erscheinen die mittleren Tiere am widerstandsfähigsten, die kleineren etwas, die großen bedeutend weniger. — 4. Bei Berechnung nach der Oberfläche erscheint die Widerstandsfähigkeit der kleineren Tiere wesentlich geringer, die der großen bedeutender als die der mittleren. Die Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit sind hiernach nicht geringer, sondern noch größer als bei Berechnung nach dem Gewicht. — Weiße Mäuse zeigen bei Berechnung nach dem Gewicht etwa die gleiche Empfindlichkeit wie mittlere Ratten, nach der Oberfläche wesentlich größere. (Biochem. Ztschr. **71**. 468—78. 29/10. [18/8.] 1915. Königsberg. Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Cesare Paderi, *Über das Verhalten der Gluconsäure im Organismus.* Gluconsäure wird in vitro weder vom Blut, noch vom Pankreas zers. Leberbrei zers. bei 38° einen Teil der zugesetzten S. Der Zers. liegen jedoch keine Oxydationsprozesse, sondern Reduktionsvorgänge zugrunde. Dementsprechend waren die bei Oxydation zu erwartenden Prodd. — Zuckersäure, Oxalsäure, Glykolsäure — nicht nachweisbar, wohl aber zeigte sich eine geringe Zunahme der Glucose. Sowohl die subcutane, wie die orale Verabreichung des gluconsauren Na bedingt lokale Wrkgg. mit Reizeffekten, die je nach der Konzentration der Lsgg. mehr oder weniger intensiv sind. Ein Teil der verabreichten S. wird unverändert ausgeschieden, ein Teil retiniert. Der vom Organismus zurückgehaltene Teil ist größer nach stomachaler Verabreichung als nach subcutaner. Zuckersäure und Oxalsäure sind im Harne nicht nachweisbar. Die retinierte Gluconsäure wird voraussichtlich zu Glucose reduziert, wenigstens gelang es, an hungernden Kaninchen durch Gluconsäure einen Glykogenansatz der Leber hervorzurufen.

Zum Nachweis der Zuckersäure in den Körperflüssigkeiten wurde das Phenylhydrazid, bezw. das saure K-Salz dargestellt, die Gluconsäure ließ sich ebenfalls als Phenylhydrazid oder noch besser als Ca-Salz nachweisen; bei gleichzeitiger Anwesenheit beider SS. ist es jedoch nötig, die Gluconsäure als Pb-Verb. abzutrennen. Hierzu wird die Fl. nach der Enteiweißung zuerst mit neutralem Pb-Acetat gefällt, wobei sich die unl. Pb-Verb. der Zuckersäure abscheidet. Im Filtrat fällt man mit basischem Pb-Acetat die Gluconsäure. Zum Nachweis der Zuckersäure zers. man die Pb-Verb. mit H_2S, konz. und versetzt mit Phenylhydrazin und Na-Acetat; die ausgeschiedenen Krystalle werden aus h. W. krystallisiert. Das K-Salz der Zuckersäure erhält man, wenn die mit K_2CO_3 alkal. gemachte Lsg. stark konz. und mit Eg. angesäuert wird. Die Phenylhydrazinverb. der Gluconsäure erhält man in gleicher Weise wie das Phenylhydrazid der Zuckersäure. Die kryst. Ca-Verb. entsteht, wenn das mit H_2S zersetzte Pb-Gluconat mit $CaCO_3$ neutralisiert und stark konz. wird. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 82—96. 15/7. 97—106. 1/8. 1915. Pisa. Inst. f. experim. Pharmakol. u. Toxikol. d. K. Univ.)

GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Köhlisch und **Otto**, *Vergleichende Untersuchungen und Versuche mit einigen Choleraelektivnährböden. Ein neuer Elektivnährboden.* Geprüft wurden der Original-DIEUDONNÉ-Agar, BRAMscher Nährboden, Eschnährboden aus Fleisch, Eschnährboden mit Hämoglobin, PILONscher Nährboden. Ferner werden Verss. mit einem aus weißem Käse und Kalilauge hergestellten Nährboden mitgeteilt. Auf einer Mischung von 4 Tln. Käse mit 5 Tln. Kalilauge, die bei 60° einige Zeit getrocknet u. dann 24 Stdn. im Zimmer offen gehalten wurde, wuchs Cholera üppig, alles andere gar nicht. Wurden die Platten sofort besät oder bei 60° kurze Zeit getrocknet und dann besät, so blieben alle steril. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **80**. 431—46. 26/10. 1915. Thorn. Choleralaboratorium beim Festungslazarett.)

BORINSKI.

Charpentier, *Tuberkelbacillen und Arsen.* Zur Aufklärung der günstigen Wrkg., die Natriumkakodylat bei gewissen Formen der Tuberkulose hat, wurde die Einw. verschiedener As-Verbb. auf die Tuberkelbacillen untersucht. Sie gedeihen sehr gut in Ggw. von Natriumarseniat u. Atoxyl, etwas weniger reichlich bei Methylarsinat, schwieriger bei Kakodylat. Bei den in Ggw. der beiden ersten gezüchteten (die anderen wurden darauf nicht untersucht) ließ sich Fixierung kleiner Mengen As nachweisen. Dabei scheint keine Änderung der Virulenz einzutreten. Es ist danach nicht wahrscheinlich, daß die Wrkg. bei Tuberkulose auf Beeinflussung der Bacillen beruht, vielmehr, daß die Widerstandsfähigkeit des Organismus vermehrt wird.

Die gleichen As-Verbb. wurden auf ihr Verhalten gegenüber *Milzbrandbacillen*, *B. coli*, *B. subtilis*, *Hefe* und *Aspergillus* geprüft. Den Bacillen schaden Arseniat, Methylarsinat und Kakodylat nur ausnahmsweise (Methylarsinat gegen B. subtilis), Atoxyl dagegen beträchtlich. Bei Hefe und Aspergillus niger schädigt dagegen Arseniat stark, Kakodylat weniger, Atoxyl gar nicht. (Ann. Inst. Pasteur **29**. 443—58. Sept. 1915.)

SPIEGEL.

A. Mandoul und **E. Gruat**, *Beitrag zum bakteriologischen Studium der Wässer. Die coliformen Bacillen.* Bei Benutzung der VINCENTschen Methode zur Isolierung und Identifizierung von B. coli im W. wurde seit Jahren eine Anzahl von Bacillen beobachtet, die sich nach GRAM nicht färben, beweglich sind, sich in einigen Stdn.

in Bouillon, selbst in Ggw. geringer Mengen Phenol u. bei 41,5°, entwickeln. Alle ähneln mehr oder weniger dem typischen Colibacillus, weichen aber bald in einem, bald im anderen Charakteristicum davon ab. Als solche gelten Peptonisierung von Gelatine, B. von Indol, Veränderung von Neutralrot, Gärung von Lactose, Gärung von Saccharose. Je nach Auftreten oder Fehlen dieser Eigenschaften lassen sich die Bakterien klassifizieren. Meist sind sie für Kaninchen, sowohl intravenös als intraperitoneal injiziert, völlig virulenzlos; durch Typhusserum werden sie sämtlich nicht agglutiniert, dagegen einige durch normales Rinderserum. Biologisch sind sie von großer Bedeutung. Sie tragen zur Aufspaltung der N-Substanzen bei, greifen aber nicht das unversehrte Eiweißmolekül an, sondern erst die Prodd. der Hydrolyse, auch die ternären. Sie finden sich assoziiert mit Fermenten, deren Wrkg. sie vervollständigen, Pankreasfermenten im Darmrohr, anaeroben Mikroben in der Natur. Die Vergesellschaftung mit diesen bedeutet eine Symbiose, die organische Materie tierischen Ursprungs im W. erkennen läßt, während die Ggw. der Anaeroben allein auf pflanzliches Organmaterial hinweist. Bei der Unters. von W. ist daher nicht nur auf den typischen Colibacillus, sondern auf die ganze Gruppe der Coliformen und darauf, ob zugleich mit ihnen die Anaeroben vermehrt sind, zu achten. (Ann. Inst. Pasteur **29**. 459—75. September 1915. Tours. Lab. f. Bakteriologie des IX. Armeekorps.) SPIEGEL.

K. E. F. Schmitz, *Über die säurefesten Trompetenbacillen.* Die von JACOBITZ und KAYSER (Münch. med. Wchschr. **1910**. 1175) gemachte Beobachtung, daß fast alle Blechinstrumente säurefeste Bacillen enthalten, die eine große Ähnlichkeit mit Tuberkelbacillen besitzen, wird bestätigt. In ungebrauchten Trompeten finden sich dieselben nicht vor. Eine Erklärung dafür, wie die Bakterien in die Instrumente gelangen, wurde nicht gefunden. Die Züchtung der Reinkultur mit Hilfe des Antiforminverfahrens wird beschrieben. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **80**. 457—65. 26/10. 1915. Berlin-Greifswald. Aus den hygien. Instituten d. Univ.) BORINSKI.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Atherton Seidell und **Philip W. Meserve**, *Gasförmige Verunreinigungen in der Luft von Eisenbahntunnels.* Die Arbeit der Vff. bezweckt die Klärung der Frage nach dem Durchschnittsgehalt der Tunnelluft von Eisenbahnen mit Kohlenfeuerungslokomotiven und elektrischen Lokomotiven an SO_2 und CO. Die wichtigsten Bestimmungsmethoden der Literatur werden besprochen, praktische Absorptionsapparate werden beschrieben. Siehe Original! Aus dem reichhaltigen Tabellenmaterial lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Zur Best. von SO_2 eignet sich am besten die direkte Titration mit Jodlsg. an Ort und Stelle. Aufbewahren von Luftproben, welche nicht vollständig wasserfrei sind, bedingt einen schnellen Rückgang des SO_2-Gehaltes. CO wird nach der Jodpentoxydmethode bestimmt. Als Höchstgehalt wurden gefunden: 15,1 Tle. SO_2 und 257 Tle. CO in 1000000 Tln. Luft in einem mit Kohlenfeuerungslokomotiven befahrenen Tunnel, die korrespondierenden Werte bei einem elektrisch befahrenen Tunnel betrugen 2,9, bezw. 25 Tle. (Treasury Dept. U. S. public Health Service. Bull. Nr. 92. [Juni 1914.] 40 SS. Sep. von den Vff.) GRIMME.

F. Fidanza, *Der Koagulationsprozeß in der sardinischen Milch.* Vf. studierte den Verlauf der Gerinnung von Milch, welche mit sardinischer Milch geimpft worden war, und den Einfluß, welchen die Temp., Antiseptici, Alkalien auf diesen Vorgang ausüben. Die Gerinnung verläuft im wesentlichen analog der Koagu-

lation von Lactoprotein (Caseinogen) unter dem Einfluß schwacher organischer SS. Die Gerinnung ist vollständig, wenn der Säuregehalt von 5 ccm der serösen Fl. 2,5—3 ccm 4,44%ig. NaOH neutralisiert. Die Temp. hat einen Einfluß auf die Schnelligkeit des Prozesses, das Optimum liegt zwischen 35—45°, wobei die Gerinnung in 6—8 Stdn. beendet ist. CH_3J hat keine Wrkg., $CHCl_3$, HCHO, Thymol verhindern die Rk., ebenso $HgCl_2$ und Phenol in großen Dosen, während kleine Mengen eine Hemmung verursachen. Auch Aceton bedingt eine Verzögerung der Gerinnung, ferner NaOH, Na_2CO_3, $CaCl_2$ u. $BaCl_2$. Fällung der Ca-Salze mittels Oxalsäure verhindert die Koagulation nicht. In gekochter und wieder erkalteter, sowie in entrahmter Milch erfolgt die Gerinnung langsamer. Die B. der S., welche für den Gerinnungsvorgang wesentlich ist, beruht auf der bakteriellen Umwandlung der Lactose, Fette u. der Proteinsubstanzen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 166—79. 15/8. 1915. Sassari. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Alexander Friedmann und **B. Magarschak**, *Preis und Nährwert einiger billiger Königsberger Käsesorten.* Die Untersuchung von sieben billigen Käsesorten von 20—60 Pfg. und 8 Sorten von 0,80 Mark bis 1,80 Mark das Pfund hatte folgendes Ergebnis: In 100 g sind enthalten:

Art des Käses	Wasser	Fett	N-Substanz	Asche	Milchzucker	100 g Käse kosten Pfg.
Glumse (Quark) . .	65,50	1,55	27,40	3,22	2,33	4
Zwergkäse	65,80	2,94	26,80	2,12	2,34	4
Magerkäse	50,00	2,80	42,25	4,12	0,83	6
Bierkäse	63,00	2,64	27,20	4,35	2,81	8
Tilsiter (Magerkäse) .	52,40	8,25	31,30	3,25	4,80	8
Harzer Käse . . .	56,20	2,10	38,35	2,62	0,73	12
Elbinger (alt) . . .	36,80	31,30	28,30	3,05	0,55	12
Limburger	42,12	29,40	23,00	5,10	0,38	16
Romadour	49,65	20,66	22,78	6,51	0,40	20
Edamer	36,64	29,03	25,68	5,11	3,54	20
Emmenthaler . . .	34,38	29,75	29,49	4,92	1,46	24
Brie	49,79	25,87	18,97	4,54	0,83	24
Chester	33,96	27,46	27,68	5,01	5,89	28
Gervais	52,94	29,75	11,80	2,93	2,58	30
Roquefort	38,94	34 14	21,92	4,45	5,03	36

In einer weiteren Tabelle sind die Nährgeldwerte für die einzelnen Käsesorten berechnet. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **80**. 399—403. 26/10. 1915. Königsberg. Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

G. Gschwender, *Wesen und Zweck der Fleischbeschau.* Zusammenfassende Besprechung an Hand des Gesetzes, betreffend die Schlachtvieh- u. Fleischbeschau vom 3/6. 1900, und seiner Ausführungsbestimmungen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **21**. 312—15. 30/10. [19/8.] 1915. Tübingen.) RÜHLE.

E. B. Hart und **W. H. Bentley**, *Der Charakter des wasserlöslichen Stickstoffs einiger gebräuchlicher Nahrungstoffe.* Es wurde der Gehalt von getrocknetem Mais, Erbsen, Hafer, Gerste, Zuckerrüben, Kohl, Alfalfa u. anderen pflanzlichen Nahrungsstoffen an wasserlöslichem N, NH_3, Säureamid-N u. Aminosäure-N bestimmt. Der NH_3-N überstieg nur selten 5% des gesamten in W. l. N; der Säureamid-N machte meist 10—20% des gesamten wasserlösl. N aus. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 477 bis 483. Oktober 1915. Madison. University of Wisconsin.) HENLE.

Medizinische Chemie.

Mario Ciovini, *Hyperleukocytose infolge Änderungen der Blutgase, der Hypophyse, Schilddrüse und Milz.* Als Folge der Nebennierenexstirpation zeigt sich an Meerschweinchen eine deutlich verminderte Reaktionsfähigkeit des leukocytären App., der namentlich bei CO_2-Übersättigung des Blutes zum Ausdruck gelangt (vgl. Arch. d. Farmacol. sperim. **19**. 448; C. **1915**. II. 668). Die Hypophysektomie erwies sich in dieser Hinsicht als eine geringere Schädigung des Organismus. Vorhergehende Injektion von Hypophysenextrakt vermag den Tieren die normale Reaktionsfähigkeit gegenüber CO_2 wieder zu verleihen. Bei thyreoidektomierten und splenektomierten Tieren zeigt die infolge CO_2-Vergiftung eintretende leukocytäre Rk. kaum Unterschiede gegenüber normalen Tieren. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 38—48. 1/7. 49—66. 15/7. 1915. Mailand. Klinik d. Berufskrankheiten.) GUGGENHEIM.

Guglielmo Bilancioni, *Die ersten klinischen Versuche mit dem Liquor van Swieten.* Geschichtliches über die Verwendung des $HgCl_2$ in der Therapie. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 180—92. 15/8. 1915. Rom. Otolaryngol. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gottfried Ewald, *Erfahrungen mit dem Abderhaldenschen Dialysierverfahren und über seine Verwertbarkeit am Krankenbett.* Vf. glaubt, daß fast alle vorkommenden Fehlresultate auf Organfehler zurückzuführen sind. Die abzubauenden Organe müssen sorgfältigst nach dem von ABDERHALDEN (Abwehrfermente, 4. Aufl., 1914, S. 250) angegebenen Verf. geprüft werden. Das Organ muß ferner „eingestellt" sein, nämlich zu wiederholten Malen mit pathologischem Serum den spezifischen Abbau ergeben haben, von n. Serum aber unangetastet geblieben sein; namentlich für Tumordiagnosen muß ferner durch histologische Unters. eine exakte pathologische Diagnose gestellt und der Beweis für die Einheitlichkeit des Organes erbracht sein. Ältere, sauer gewordene Ninhydrinlsg. zeigte erheblich herabgesetzte Reaktionsfähigkeit. Bei unsicherer Rk. sollte die Probe mit dem zu untersuchenden Serum wiederholt werden. Bei Tumorenuntersuchungen wird dringend empfohlen, die Rk. mit verschiedenen Arten von Carcinomen u. Sarkomen anzusetzen. Scirrhusgewebe ist vielleicht bei Sarkomseren zu vermeiden, ebenso umgekehrt. Unrichtig ist die häufig ausgesprochene Ansicht, daß das Auftreten von Abwehrfermenten an Einschmelzung von Tumorgewebe gebunden sei.

Von den angeführten Einzeluntersuchungen fanden die Graviditätsdiagnosen stets Bestätigung. Gehirnabbau scheint nur bei schwerer Erkrankung aufzutreten. Bei Basedowkranken fanden sich Abbau von Thymus, Basedowschilddrüse, n. Schilddrüse meist in geringerem Grade, meist auch von Genitale, bei Morbus Addisonii von Nebenniere und auch Schilddrüse. Auch bei Myasthenie wurde Nebennierengewebe abgebaut. Bei multipler Sklerose wurde in einem Falle kein Organ, in einem anderen nur Thymus abgebaut. Abbau dieser Drüse findet sich ab u. zu auch bei angeblich n. Seren. Ganz vereinzelt wurde Abbau von Placenta durch Carcinomseren gefunden, was Vf. darauf zurückführt, daß dieses Organ sehr schwer völlig von Bindegewebe zu befreien ist. (Fermentforschung **1**. 315—33. 21/10. 1915. [1/8. 1914.] Halle a. S. Physiolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Max de Crinis, *Das Symptom des Leberabbaues als Teilerscheinung des melancholischen Symptomenkomplexes.* Bereits in mehreren Arbeiten ist ein Zusammenhang zwischen Leber u. Melancholie durch das ABDERHALDENsche Dialysierverf. festgestellt. Für einen scharf umgrenzten Symptomenkomplex der Erkrankung kann der Leberabbau als ständige Erscheinung bezeichnet werden. Er tritt auch bei

Mischformen dieses Komplexes mit anderen auf, sein Verschwinden und Auftreten begleitet den Wechsel des melancholischen Komplexes mit einem anderen, bezw. umgekehrt; doch konnte ein eindeutiges, zeitliches Nacheinander hierbei noch nicht nachgewiesen werden. Bei anderen rein entwickelten psychopathologischen Symptomenkomplexen fand Vf. solchen Abbau nicht. Wenn auch die näheren stoffwechselbiologischen Zusammenhänge zwischen der Fermentation und den klinisch-psychologischen Erscheinungsreihen noch nicht geklärt sind, so liegt es doch nahe, anzunehmen, daß der pathologische Vorgang von den gestörten Stoffwechselbedingungen abhängig wird. — Gallenfarbstoff kann trotz fehlenden Leberabbaues im Serum vorhanden sein und bei vorhandenem Abbau fehlen. Der Abbau bei Melancholie dürfte also nicht als Ausdruck einer Störung der Lebersekretion, soweit hierfür die Galle in Betracht kommt, aufzufassen sein. (Fermentforschung **1**. 334—46. 21/10. [4/8.] 1915. Graz. K. K. Nervenklinik u. med.-chem. Inst.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Studien über das Verhalten verschiedener Blutsera gegenüber verschiedenen Organsubstraten.* Die Bezeichnung „*Abwehrfermente*“ ist der Tatsache entnommen, daß nach parenteraler Zufuhr zusammengesetzter blutfremder Stoffe Fermente auftreten, die diese abzubauen vermögen. Diese Erscheinung ist für Zufuhr von Proteinen und hochmolekularen Peptonen zweifellos erwiesen, für die von nichtkolloiden Zuckerarten, wie Saccharose, nicht so konstant. Die obige Bezeichnung würde nicht zutreffen, wenn es sich, woran auch gedacht werden muß, um Fermente handelt, die infolge von Veränderungen innerhalb des Zellgetriebes von bestimmten Zellen abgegeben werden. Für den Nachweis ihrer Wrkg. ist dies gleichgültig. Sie wird erkannt durch die Einw. auf bestimmte dem Serum, bezw. Plasma zugesetzte Substrate, vorläufig nur durch gewisse Abbauwirkungen auf diese Substrate. Hierbei wird vorausgesetzt, daß, wenn Abbauprodd. nachweisbar sind, Fermente das zugesetzte Substrat zerlegt haben. Es ist aber auch die entgegengesetzte Anschauung aufgetaucht, daß im Plasma bereits vorhandenes Eiweiß zerlegt werde und das Substrat nur Antifermente aufnehme, die vorher die Verdauung hinderten. Vf. führt verschiedene Umstände an, die gegen eine solche Annahme sprechen, erkennt aber an, daß die Grundlagen des Forschungsgebietes noch nach vielen Richtungen der Klärung bedürfen. Besonders zu prüfen ist die allerdings auch nicht sehr wahrscheinliche Möglichkeit, daß auch unter n. Bedingungen zellspezifische Fermente aus Zellen in das Blut übertreten, dann aber sofort auf irgendeine Art inaktiviert werden, so daß ihr Auftreten in pathologischen Fällen nur auf Störung der Inaktivierung hinweisen würde.

Von allgemeiner Bedeutung ist die Frage nach der Spezifität der Fermentwirkung. Anerkannt für die Zerleger von Kohlenhydraten, begegnet sie immer noch Zweifeln für die proteo- u. peptolytischen Fermente. Den schwächsten Punkt in der diesbezüglichen Forschung bilden die benutzten Substrate, entblutete Organe, die mehrere Gewebsarten und ohne Zweifel zahlreiche verschiedenartige Proteine enthalten. In Zukunft wird man versuchen müssen, die Organeiweißstoffe zu isolieren. Vorläufig ist man aber zur Aufsuchung spezifischer Wrkgg. auf die Organe angewiesen, und es ist auf diesem Wege von einer Anzahl von Forschern streng spezifische Wrkg. gewisser Blutsera festgestellt worden. Fehlt sie, weil ein Serum verschiedene Substrate abbaut, dann besteht noch die Möglichkeit, daß eine Summe von spezifischen Wrkgg. die einzelne Einstellung verdeckt. Es kommen aber dabei auch Fehlerquellen in Betracht, die zum Teil in mangelhafter Übung des Untersuchers liegen können. So hat Vf. in seine Tabelle über Abbau von Tumorsubstraten acht Fälle nicht aufgenommen, bei denen außer Placenta fast alle angewandten Substrate zum Abbau kamen; sie waren von der gleichen Person unmittelbar hintereinander untersucht worden, und so lag der Verdacht nahe, daß

an diesen, von den sonstigen abweichenden, Ergebnissen grobe Versuchsfehler beteiligt seien; die Möglichkeit, daß solche Fälle vereinzelt vorkommen, soll damit nicht von der Hand gewiesen werden.

Es wird besonders betont, daß die Fahndung auf für bestimmte Zellsubstrate eingestellte Fermente des Blutplasmas beim jetzigen Stande der Forschung nicht selbständig zu bestimmten Diagnosen führen, vielmehr nur die klinische Diagnose unterstützen kann. Nicht unmöglich erschien es, daß man auf dem eingeschlagenen Wege Organstörungen, an die man bisher nicht gedacht hat, auf die Spur kommen konnte. Die bei experimentellen Studien gemachten Erfahrungen, Beobachtungen bei Schwangerschaft u. zahlreiche Feststellungen bei Tumorträgern und sonstigen Erkrankungen aller Art gaben Anstoß zur Aufstellung einer Reihe von Problemen, die Vf. selbst zu verfolgen nicht in der Lage ist, da zur erfolgreichen Bearbeitung des ganzen Forschungsgebietes jedes einzelne auf breiter Grundlage mit einem Stabe speziell ausgebildeter Mitarbeiter bearbeitet werden müßte. Zurzeit handelt es sich nur um die Prüfung von Seren, wie sie zufällig von Kliniken, Krankenhäusern u. Ärzten eingesandt werden. Es werden hier in Tabellenform zusammengestellt die Ergebnisse der Prüfung I. von 218 Seren gegenüber verschiedenen Tumorsubstraten, II. von 48 Seren gegenüber verschiedenen Organsubstraten (80 Fälle sind selbständig von **Edith Schlegel** untersucht worden). Es ergeben sich dabei zahlreiche Beispiele von unzweifelhaft spezifischen Wrkgg. Bei Vorhandensein von Tumoren ist die Heranziehung eines Tumors möglichst derselben Art u. desselben Organs erwünscht; das für Substratgewinnung eingeschickte Material ließ vielfach bezgl. der pathologisch-anatomischen Diagnose zu wünschen übrig, ein Nachteil, der sich eben nur durch Errichtung eines besonderen Forschungsinstitutes vermeiden ließe. Die vorliegenden Unterss. lassen aber bereits erkennen, daß Plattenepithelkrebs, Scirrhus und Zylinderepithelkrebs biologisch verschieden sind, und daß Sarkom und Carcinom gleichfalls ganz verschiedenartige Substrate darstellen. Neuerdings angestellte Verss. mit Serum von Tumorträgern gegenüber bestimmten Organen, um vielleicht zu ermitteln, ob die verschiedenen Tumorarten ihre Entstehung dem Versagen von Funktionen solcher Organe mit verdanken, lassen nicht erkennen, ob in dieser Richtung Erfolg zu erwarten ist. Die Unterss. mit Organen mit sogenannter innerer Sekretion werden durch die Schwierigkeit der klinischen Diagnose einschlägiger Erkrankungen besonders unsicher. — Es wurden ferner Verss. über Erzeugung von auf bestimmte Tumorsubstrate eingestellten Abwehrfermenten durch parenterale Zufuhr von Tumorbestandteilen angestellt. In ganz vereinzelten Fällen traten Abwehrfermente überhaupt nicht auf; spezifische Wrkg. war regelmäßig nicht zu erkennen, wenn das Serum infiziert war. Bei sterilem Serum ließ sich dagegen auch noch nach 8 Monate langer Aufbewahrung Abbau des Substrats feststellen, auf das es ursprünglich eingestellt war. (Fermentforschung **1**. 351—78. 21/10. [26/8.] 1915. Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Ernst Richard Wecke, *Die frühzeitige Feststellung der Trächtigkeit bei Kühen und Stuten mittels des Dialysierverfahrens und Verwendung der Ninhydrinreaktion und der Mikrostickstoffbestimmung im Dialysat.* Das Dialysierverf. ermöglicht mit sehr großer Sicherheit, Trächtigkeit bei Kühen, besonders auch in den frühen Stadien, und das Frischmilchendsein bis 3 Wochen nach dem Kalben festzustellen. Die Mikro-N-Best. gibt dabei eine vorzügliche Kontrolle der Ninhydrinreaktion. Auch bei Stuten hat sich das Verf. bewährt. — Notwendig ist die Entnahme des Blutes direkt aus einem Blutgefäß. Blut, das mittels Halsschnittes oder -stiches gewonnen war, ergab, wohl infolge Vermischung mit Gewebsflüssigkeit, schon in

der Probe „Serum allein“ ein mit Ninhydrin stark reagierendes Dialysat. (Fermentforschung **1**. 379—84. 21/10. [1/9.] 1915. Halle a. S. Physiolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

K. Hintze, *Versuche zur Immunisierung gegen Trypanosomeninfektion.* Es wird über Immunisierungsverss. berichtet, die teils mit getrockneten Trypanosomen, teils mit einem aus Organen gewonnenen Impfstoff angestellt wurden. Die Ergebnisse waren meist negativ, die positiven nicht eindeutig. Es scheint, daß es bei Protozoenkrankheiten großer Dosen bedarf, wenn es überhaupt zu einer Immunisierung kommt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **80**. 377—98. 26/10. 1915. Leipzig. Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Analytische Chemie.

E. M. Chamot, C. M. Sherwood und **R. C. Lowary**, *Studien über die Kulturmedien für die bakteriologische Wasserprüfung.* Teil III. *Die Zusammensetzung der Gase, die in dem Lactose-Pepton-Gärkolben gebildet werden.* (Teil II: Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1949; C. **1915**. II. 1025.) Die durch fäkale Bakterien in Lactose-Pepton-Medien gebildeten Gase vergrößern sich mit einer Vergrößerung der Peptonkonzentrationen. Der Prozentgehalt CO_2, der in den bei der Fermentation gebildeten Gasen vorhanden ist, steigt mit zunehmender Konzentration an Pepton, Fleisch oder Leber bis zu einer 4% Pepton nahezu äquivalenten Konzentration, bei höherer Konzentration ändert sich die CO_2-Menge nicht mehr. Der Gehalt an H_2 verringert sich mit zunehmender Peptonkonzentration bis 4 oder 5% Pepton, um dann konstant zu bleiben. Das „Gasverhältnis“ variiert mit der Konzentration der in dem Medium enthaltenen N-haltigen Bestandteile. Methan scheint nicht gebildet zu werden, wenn die Luft keinen freien Eintritt zu dem Medium hat, und das geimpfte Medium über 24 Stdn. steht. Das Gasgemisch enthält geringe, aber nicht konstante Mengen von N. Überschüssiger O verlangsamt die Gasbildung und scheint den Prozentgehalt an CO_2 zu erhöhen. Das gesamte gebildete Gasvolumen ist proportional dem flüssigen Volumen in dem geschlossenen Arm des Fermentationskolbens. Die Anwesenheit „anreichernder Bestandteile“, wie Galle, Phenole, verlangsamt die Gasbildung, doch wird die Zus., sowie das gesamte gebildete Gasvolumen nicht wesentlich geändert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2198—2204. September [16/7.] 1915. CORNELL Univ. Dept. of Chem. Lab. of Sanitary Chem.) STEINHORST.

J. Czochralski, *Hauptarten der Ätzerscheinungen und die metallographischen Ätzverfahren.* Vf. gibt eine ausführliche zusammenfassende Darst. der Ätzerscheinungen, sowie eine Erläuterung der Abhängigkeit derselben von der Kaltbearbeitung an der Hand von Schliffbildern u. bespricht die Probeentnahme, das Schleifen u. Polieren und die gebräuchlichsten *metallographischen Ätzmittel* (HCl, HF, HNO_3, H_2SO_4, CrO_3, Pikrinsäure, NH_3, $FeCl_3$, Kupferammoniumchlorid, Ammoniumpersulfat, Elektrolyse, Anlassen) und ihre Anwendung bei verschiedenen technischen Metallen und Legierungen. Die Ätzverff. gehen im wesentlichen darauf aus, die Einzelkrystalle auf Metallschliffen abzugrenzen, teils indem sie nur die Korngrenzen bloßlegen, teils indem sie die einzelnen Krystallfelder entweder verschieden färben oder gemäß ihrer Neigung zu den Krystallachsen verschieden stark aufrauhen oder auch wohlbegrenzte Gebilde (Ätzfiguren) auf den einzelnen Krystallen hervorrufen. Demnach hat man zu unterscheiden zwischen Krystallgrenzenätzung, Krystallfelderätzung, Krystallfigurenätzung. (Stahl u. Eisen **35**. 1073—78. 21/10. 1129—35. 4/11. 1915. Berlin-Karlshorst. Materialprüfungsanstalt der Allgem. Elektr.-Ges., Kabelwerk Oberspree.) GROSCHUFF.

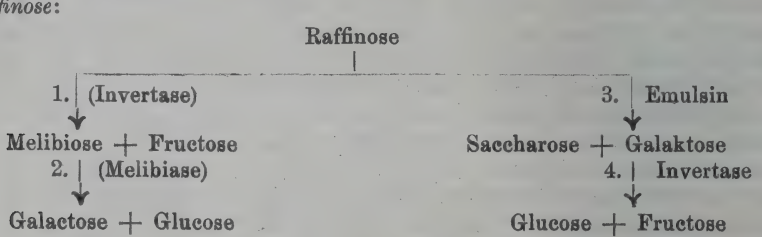
Fritz Sommer und **Heinrich Pincas**, *Über zwei analytisch wichtige Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure.* Das Verfahren von RASCHIG zur *Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure* (vgl. Chem.-Ztg. **1908**. 1203) führt zu ausgezeichneten Resultaten, wenn man mit relativ konzentrierten Azidlsgg. arbeitet. In größeren Verdünnungen ist die Endreaktionsgeschwindigkeit zu gering; die Umsetzung erfolgt unvollständig. Es wurde festgestellt, daß die *Oxydation des Azoimids durch $KMnO_4$* unter bestimmten Bedingungen eine einwandfreie *gasvolumetrische Best. des N_3H* ermöglicht. Permanganat ruft in Ggw. von *Salzen des vierwertigen Cers* auch in sehr verd. Azidlsgg. eine sehr rasche Gasentw. hervor und ergibt genaue Analysenzahlen. Es hat sich ferner ergeben, daß die vierwertigen Cersalze für sich allein in neutraler und saurer Lsg. ein ideales Oxydationsmittel für N_3H sind. Auf dieser Beobachtung wurde die gasvolumetrische Best. des N_3H ausgearbeitet. Verwendet wird das WAGNER-KNOOPsche Azotometer. Als Gasentwicklungsgefäß dient ein 200 ccm-Kolben mit langem Hals, der einen ca. 30 ccm großen, birnenförmigen, mit Gummistopfen verschließbaren Glasansatz zur Aufnahme des festen Cerisalzes enthält. Das Reagens wird durch Schütteln mit der azoimidhaltigen Fl. vermischt. Die Umsetzung: $2N_3H + 2CeO_2 = 3N_2 + H_2O + Ce_2O_3$ erfolgt quantitativ, sie verläuft am schnellsten in neutraler Lsg., ist aber auch bei Zusatz von S. nach einer Minute beendet. Es empfiehlt sich die Verwendung von Ceriammoniumnitrat. Bei Ggw. von Cl-Ionen entwickelt jedoch letzteres Cl; man kann dann Cerisulfate verwenden. Die Konzentration des Azoimids spielt keine Rolle. Die *Rk. zwischen N_3H und HNO_2* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1833; C. **1915**. II. 1232) wurde quantitativ verfolgt. Die Resultate waren ein vollgültiger Beweis für die Richtigkeit der THIELEschen Rk.: $N_3H + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$. Die Rk. wurde für die *Best. von HNO_2*, speziell in Form einfacher Nitrite, analytisch verwertet: Die Nitritlsg. wird mit einem bekannten Überschuß Azidlsg. versetzt, die Lsg. angesäuert und der Azidüberschuß mit Cerisalz gasanalytisch zurückanalysiert. Die Werte [mit $Ba(NO_2)_2$] sind fast theoretisch. Die Rk. kann auch zum *Nachweis von HNO_3 neben HNO_2* verwendet werden. Das Azid kann nämlich als ein ideales Mittel zur Reduktion von HNO_2 angesehen werden. Die Reduktion von HNO_2 geht noch in 0,0001-n. Lsg. bei einem geringen Azidüberschuß quantitativ vonstatten. HNO_3 hat auf die Rk. keinen Einfluß. Der Nachweis von HNO_3 neben HNO_2 wird folgendermaßen durchgeführt: Der wie üblich bereitete Sodaauszug wird mit einem Überschuß von N_3Na versetzt und nach einigen Minuten die N_3H fortgekocht. Die Lsg. muß jetzt geruchlos sein und darf sich nach Neutralisation mit $FeCl_3$ nicht rot färben. Nun wird die Diphenylaminprobe auf HNO_3 angestellt. B. von HNO_3 während der Analyse findet nicht statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1963—69. 20/11. [29/9.] 1915. Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) SCHÖNFELD.

H. J. Hamburger, *Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Kaliummengen.* Für physiologische Unterss. sind die gewichtsanalytischen Verff. zu umständlich und, wenn nicht sehr viel Material zur Verfügung steht, zu ungenau. Es wurde daher die Abscheidung als Kaliumnatriumkobaltinitrit zu einer volumetrischen Methode benutzt. Als sehr wesentlich ergab sich dabei für vollständige Abscheidung des K, daß das Co-Reagens nicht nur in genügender Menge, sondern auch in genügender Konzentration benutzt wird. Auf die Gesamtflüssigkeit sollen etwa 3,9% Co-Salz (Nitrat) kommen. Als Reagens benutzt Vf. eine Mischung von 6 Volumteilen Lsg. A [50 g krystallisiertes $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 100 ccm W. gel. und mit 25 ccm Eg. versetzt] und 10 Volumteilen Lsg. B (50 g $NaNO_2$ in 100 ccm W.); die Mischung wird vor Gebrauch etwa 5 Stdn. stehen gelassen, bis die Entw. von Gas beendet ist, dann werden 1,5 ccm davon zu 5 ccm der K-hal-

tigen Lsg. bei Zimmertemperatur zugesetzt. Enthält die Lsg. mehr K, als durch diese Menge des Reagenses vollständig gefällt werden kann, >0,02 g, so ist mehr von dem Reagens anzuwenden, dann aber auch die K-Lsg. entsprechend zu verdünnen, so daß die Co-Konzentration im Gemisch stets die gleiche ist. Die Mischung von K-Lsg. und Reagens muß unter sanfter Bewegung erfolgen. Das Ganze wird dann etwa 16 Stdn. bei 37° gehalten, anfangs unter zeitweiligem, gelindem Schütteln. Dann wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und in trichterförmigen Röhrchen (vgl. Biochem. Ztschr. **1**. 263; C. **1906**. II. 741) zentrifugiert. Der kalibrierte Teil der Röhrchen enthält 0,04 ccm und ist in 100 Teile geteilt; jeder Teilstrich entspricht 0,0001 g K. Um Verdunstung und Entweichen von Säuredämpfen während der verschiedenen Operationen zu verhindern, können die Röhrchen mit durch Gummiringe abdichtbaren Ebonit- oder Cu-Stöpseln verschlossen werden. Die benutzte Zentrifuge (von RUNNE) hatte eine Tourenzahl von 3000. Diese kann aber auch größer oder kleiner sein, ohne daß das Volumen des Nd. sich ändert; es dauert dann nur kürzer oder länger, bis die Konstanz erreicht ist.

Der Versuchsfehler bei diesem Verf. bleibt unter einem Teilstrich, also unter 0,0001 g K. Anwesenheit großer Na-Mengen ist ohne Einfluß, ebenso die von Ca, Mg und SO_4. Dagegen stört PO_4, wenn mehr als 0,006 g P_2O_5 zugegen sind. Zu ihrer Entfernung ist ein Gemisch von $CaCl_2$ und $Ca(OH)_2$ anzuwenden oder vorteilhafter Magnesiamixtur. — Es wird nachdrücklich auf die Vorteile des Zentrifugierens gegenüber dem Filtrieren für Auswaschen von Ndd. hingewiesen. (Biochem. Ztschr. **71**. 415—63. 29/10. [30/7.] 1915. Groningen.) SPIEGEL.

C. S. Hudson und **T. S. Harding**, *Die Bestimmung von Raffinose mittels enzymatischer Hydrolyse.* Verschiedene *Enzyme* wirken in der folgenden Weise auf *Raffinose*:



Die zur Raffinosebest. verwendete Lsg. muß — falls nötig — mit Bleiacetat geklärt werden. Die Lsg. muß so verdünnt werden, daß der Gesamtgehalt an Zuckern höchstens 13% beträgt. Die Lsg. muß schwach sauer sein — 1 bis 2 Tropfen Eg. auf 100 ccm Lsg. — unter Vermeidung der Anwesenheit freier Mineralsäure. Zu 95 ccm Zuckerlsg. werden 5 ccm Oberhefe Invertaselsg. u. wenige ccm Toluol gegeben. Das Gemisch bleibt bis zur konstanten Drehung bei Zimmertemp. stehen, für gewöhnlich beträgt die Reaktionsdauer 24 Stdn. Die gesamte Saccharose ist invertiert, und die gesamte Raffinose ist zu Melibiose und Fructose hydrolysiert. Durch weitere Hydrolysierung der Melibiose durch Melibiase wird der Gehalt an diesem Zucker bestimmt. Zu diesem Zwecke werden 95 ccm der hydrolysierten Lsg. mit 5 ccm Unterhefeextrakt hydrolysiert. Die polarimetrischen Beststt. sind bei 20° auszuführen. Eine Reihe von Analysen von Raffinosegemischen mit Saccharose und anderen Zuckern sind ausgeführt worden und ist auf die Einzelheiten derselben auf das Original zu verweisen (vgl. HUDSON, Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1566; C. **1914**. II. 794). (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2193 bis 2198. September [26/4.] 1915. Washington, United States Dept. of Agriculture, Bureau of Chem. Carbohydrate Lab.) STEINHORST

L. M. Dennis ond **P. A. van der Meulen**, *Die Elektrolyse von Lösungen der seltenen Erden.* Teil II. (Teil I.: Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 131; C. **1915**. I. 1281.) Die Zersetzungsspannungen verschiedener neutraler, normaler Salzlsgg. der *seltenen Erden* sind bestimmt. Die Werte liegen nahe beieinander, und zwar in der Nachbarschaft von 2 Volt. Fraktionierte Elektrolyse der Chloridlsg. von Yttriumerden ergab eine Konzentration der gefärbten Erden in den ersten Fraktionen, das Yttrium ist in den letzten Fraktionen angereichert. Eine geringe Menge vorhandenen Neodyms erscheint in den letzten Fraktionen. Fraktionierte Elektrolyse einer Nitratlsg. der seltenen Erden mittels eines Diaphragmas ergab eine Konzentration der Erden, die analog der der Chloride ist. Das Verhältnis der Hydroxydausfällung der seltenen Erden aus der Nitratlsg. geschieht viermal so schnell, wie aus der Chloridlsg. Ammoniumsalze sind am Schluß in dem Elektrolyten nicht vorhanden. Fraktionierte Elektrolysen einer Lsg., reich an Erbium, Holmium, Thulium und Yttrium, ergaben in einer Reihe von sechs Fraktionen keine bemerkenswerte Trennung der ersten drei Elemente voneinander, aber eine gute Trennung von dem Yttrium. Bei der fraktionierten Elektrolyse der Lsgg. gewisser Salze der seltenen Erden werden die Hydroxyde der Erden unter den angeführten Bedingungen gemäß der Basizität der Erden ausgefällt. Eine schnelle Anreicherung gewisser Gruppen der Erden wird in kurzen Fraktionsreihen erreicht. In bezug auf die Einzelheiten der Ausführung, sowie auf die Resultate sei auf die zahlreichen Kurven des Originals verwiesen. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1963—76. September [2/7.] 1915. Ithaca, N. Y. Cornell Univ. Dept. of Chem.) STEINHORST.

William H. Welker, *Ein störender Faktor bei der Barfordschen Reaktion.* Die BARFORDsche Rk. wird zum Nachweis reduzierender Monosaccharide in der biologischen Chemie verwendet. Sehr geringe Mengen von NaCl beeinträchtigen die Rk. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2227—30. September [Juli*] 1915. Chicago. Hare Chem. Lab., Univ. of Pennsylvania and Lab. of Physiological Chem., Coll. of Medicine, Univ. of Illinois.) STEINHORST.

R. G. Pearce, *Kritik der Methoden von Bang und von Lewis-Benedict zur Bestimmung des Blutzuckers mit Ratschlägen für eine Abänderung der letzteren.* Die BANGsche Mikromethode (Biochem. Ztschr. **57**. 300; C. **1914**. I. 191) hat in den Händen des Vfs. keine befriedigenden Resultate ergeben. Dagegen hat sich das Verf. von LEWIS und BENEDICT (Journ. of Biol. Chem. **20**. 61; C. **1915**. I. 1344) als sehr brauchbar erwiesen. Statt bei Ausführung dieses Verf. das mit Pikrinsäure und Sodalsg. versetzte Filtrat über freier Flamme einzudampfen, empfiehlt es sich, dasselbe im Autoklaven 15—30 Min. lang bei einem Druck von 2,5 kg pro qcm zu erhitzen. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 525—33. Oktober 1915. Cleveland, Ohio. Western Reserve Medical School.) HENLE.

J. Bodnár, *Abgeänderte Wohlgemuthsche Methode zur Bestimmung der Aktivität der Amylase bei Gegenwart von Alkaloiden.* Das Verf. dient dazu, auch die Einw. von Alkaloiden und ähnlichen Substanzen auf die Amylase der Unters. zugänglich zu machen. Nach der Einw. wird die Probe durch NaOH alkal. gemacht und das Alkaloid durch das geeignetste Mittel ausgeschüttelt, die wss. Lsg. dann nach Neutralisierung mit HCl der Best. nach WOHLGEMUTH (Biochem. Ztschr. **9**. 1; C. **1908**. I. 1718) unterzogen. Morphin und Strychnin beeinflussen die Amylase von Erbsensamen nicht, Atropin aber erheblich. Da GOEBEL (Biochem. Zentralblatt **4**. 474) gefunden hat, daß die erstgenannten auf die Wirksamkeit der Takadiastase keinen Einfluß ausüben, hält Vf. es für wahrscheinlich, daß die

Diastasen von Erbsen und von Aspergillus Oryzae identisch sind. (Fermentforschung **1**. 347—50. 21/10. [3/8.] 1915. Budapest. Chem. Lab. des Kgl. Ungar. Pflanzenphysiol. u. Phytopathol. Instituts.) SPIEGEL.

George Delwin Allen, *Die Bestimmung der Gallensalze im Harn mit Hilfe der Oberflächenspannungsmethode.* Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß die Oberflächenspannung von Lsgg. durch die Ggw. von Gallensalzen, insbesondere von glykocholsaurem Na, beträchtlich herabgesetzt wird, wurde die Oberflächenspannung von sauren und alkal. Lsgg. von glykocholsaurem Na in W., in Harn u. in Salzlsgg. (NaCl, Na_2SO_4) mit Hilfe des TRAUBEschen Stalagmometers bestimmt. Ähnliche Beststs. wurden ausgeführt mit Harnmustern wechselnder Konzentration und mit Harnmustern und wss. Lsgg., welche Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Oxalsäure, Kreatinin, Kreatin, Allantoin, Inosit, Leucin, WITTEsches Pepton, Aceton, β-Oxybuttersäure, Milchsäure u. Benzoesäure enthielten. Auf Grund der Unterss. wird eine Tabelle aufgestellt, mit deren Hilfe man den ungefähren Gehalt eines Harns an Gallensalzen aus der Oberflächenspannung des zuvor auf eine D. von 1,01 zu verdünnenden Harns ermitteln kann, vorausgesetzt, daß weder Peptonurie, noch Acetonurie vorliegt. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 505—24. Oktober 1915. Minneapolis. University of Minnesota.) HENLE.

R. Lauffmann, *Der Einfluß der Zerkleinerungsform des Leders auf dessen Untersuchungsergebnisse.* (Vgl. Vf., Collegium **1915**. 227; C. **1915**. II. 289.) Vf. unterscheidet auf Grund von Verss. bei sämtlichen Beststs., die bei der Lederunters. in Betracht kommen, hinsichtlich der Beeinflussung der Ergebnisse durch die Zerkleinerungsart des Leders zwei Gruppen. Bei der ersten ist die Zerkleinerungsart praktisch ohne Einw. (Best. des Gehaltes an Feuchtigkeit, Fett und N), bei der zweiten ist sie entweder für den Ausfall der Ergebnisse ausschlaggebend [Best. des Gehaltes an auswaschbaren Stoffen und an freien SS. (Vf., Collegium **1915**. 292; C. **1915**. II. 764), Prüfung auf Zellstoffauszug] oder doch von wesentlicher Bedeutung (Best. der Mineralstoffe und Unters. dieser auf Fe). Es muß also der Zerkleinerungsform des Leders bei dessen Unters. unbedingt Rechnung getragen werden, und es sollte deshalb auch für die Vorbereitung der Lederproben für die Unters. eine bestimmte Vorschrift festgelegt werden. Die Zerkleinerung der Lederproben durch Zerschneiden ist die einwandfreieste Vorbereitung der Lederproben. (Ledertechn. Rundschau Nr. 21, techn. Beilage zu: „Die Lederindustrie". Deutsche Gerberzeitung, F. A. GÜNTHER **58**; Collegium **1915**. 366—72. 2/10. 1915. Freiberg i/S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

Technische Chemie.

P. Rohland, *Die Klärung, Reinigung und Desinfektion der städtischen und Fabrikabwässer.* (Vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. **21**. 161; C. **1915**. II. 290.) Die Emscher- und Kremerbrunnen bewirken nur eine mechanische Klärung der Abwässer, beseitigen jedoch nicht die kolloidgelösten Substanzen. Diese bilden aber das Nahrungssubstrat für die in den städtischen und landwirtschaftlichen Abwässern vorhandenen Mikroorganismen, so daß ein starkes Bakterienwachstum und reichliches Gedeihen der Abwasserpilze die Folge des Zusammentreffens dieser Abwässer ist. — Auf die Schädigungen der aus Beton hergestellten Abwasserleitungen durch saure Abwässer oder solche, die Schwefelverbb. enthalten, wird hingewiesen; die Gefahr der Milzbrandübertragung u. die Desinfektion milzbrandsporenhaltiger Abwässer wird erwähnt. Die Klärung und Reinigung organischer Abwässer mit

Hilfe von Kolloidtonen wird empfohlen u. die Wirkungsweise der chemischen Reinigung mittels Aluminium-, Calcium- u. Eisensalzen vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus erklärt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **80**. 350—54. 26/10. 1915. Stuttgart.) Borinski.

Th. Messerschmidt, *Über die Wirkungsweise von biologischen Abwasserreinigungskörpern.* (Vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **78**. 475; C. **1915**. I. 640.) Die Arbeit ist die Fortsetzung einer früheren Studie über die Absorptionstheorie von Dunbar. Es wurde festgestellt, daß bei einem völlig gereinigten Abwasser die Eiweißkörper so weit zerstört sind, daß sie ihren antigenen Charakter verloren haben. In einem fäulnisfähigen Abwasser ließ sich mittels der Anaphylaxiereaktion auch dann noch Eiweiß nachweisen, wenn die Kochprobe zweifelhaft war. Es wurde ferner die Frage geprüft, ob die im Rohwasser vorhandenen infektionstüchtigen Bakterien im eingearbeiteten Tropfkörper vernichtet werden, und gefunden, daß auch unter den günstigsten Bedingungen eine völlige Sterilisation nicht stattfindet. Eine gewisse Keimverminderung findet statt, und zwar in um so stärkerem Maße, je intensiver die Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien ist. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **80**. 447—56. 26/10. 1915. Straßburg i. E. Inst. f. Hyg. u. Bakter. d. Univ.) Borinski.

Henry A. Gardner, *Farben zur Verhinderung von elektrolytischen Zersetzungen in Betonbauten.* (Journ. Franklin Inst. **179**. 313—36. — C. **1915**. II. 445.) Grimme.

W. Moeller, *Die Depeptisation bei der Lederbildung.* (Vgl. Vf., Collegium **1915**. 193; C. **1915**. II. 505.) Vf. weist in eingehenden Erörterungen seiner Theorie der Lederbildung die Einwendungen Fahrions (Collegium **1915**. 332; C. **1915**. II. 989) gegen diese zurück. (Collegium **1915**. 353—66. 2/10. [23/9.] 1915.) Rühle.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 288817 vom 13/6. 1913. [19/11. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 271102; C. **1914**. I. 1129.)

Wilhelm Häberlein, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur Krystallisation von heißen Salzlösungen.* Es erfolgt die stufenweise Regelung der Kühlflüssigkeit nicht in den Unterabteilungen eines einzigen, durch Querscheidewände unterteilten Trogapp., sondern in mehreren, durch je eine Brücke für den Übertritt der Lauge verbundenen, sonst aber voneinander getrennten Einzeltrögen, zu dem Zweck, die schädliche Wärmeübertragung von einer Krystallisationsstufe zur anderen auszuschließen und die Ruhe der Lauge in jedem Einzeltroge zu sichern, wobei die Zahl der Kühlstufen wie die Dauer des Prozesses verringert u. die Salze gruppenweise mit verschiedenem Prozentgehalt gewonnen werden.

Kl. 12i. Nr. 288901 vom 14/8. 1914. [20/11. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 288817; s. vorst. Ref.)

Wilhelm Häberlein, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur Krystallisation von heißen Salzlösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß jeder Einzeltrog eine besondere Zufuhrrinne für die Kühlflüssigkeit erhält, u. die bei jedem Einzeltroge abfließende Kühlflüssigkeit erst zu geeigneten Vorratsbehältern gelangt, von denen aus die einzelnen Zufuhrrinnen bei stufenweise verringerter Kühlwassermenge gespeist werden.

Kl. 12p. Nr. 288865 vom 29/7. 1914. [19/11. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 287804; **C. 1915.** II. 1062.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Aminoderivaten der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*, darin bestehend, daß man *Isatin* mit *Aminoacetophenonen* kondensiert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von Isatin mit *m-Aminoacetophenon* u. mit *ω-Aminoacetophenon.*

Kl. 12r. Nr. 288702 vom 6/12. 1914. [13/11. 1915].

Gustav Krickhuhn, Lübeck, *Verbindung zweier Destillationsblasen zur Destillation von Teer, Erdölen, bezw. von Ölen und Fetten*, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Destillationsblase sich unmittelbar an die erste anschließt, von den Feuerungsgasen der ersten umspült und in ihrem untersten Teile von einem Abflußrohr für den Destillationsrückstand der ersten Blase durchzogen wird.

Kl. 22a. Nr. 288837 vom 20/6. 1914. [18/11. 1915].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung grüner substantiver Trisazofarbstoffe*, darin bestehend, daß man die aus 4-Nitro- oder 4-Acidylaminodiazonaphthalin-6- oder -7-sulfosäure und einer Aminoverb. der Benzol- oder Naphthalinreihe erhältliche 4-Aminoazoverb. diazotiert, mit einer 1-Aminobenzoylamino-8-naphtholsulfosäure vereinigt, die Disazozerb. weiter diazotiert, mit Resorcin kombiniert und gegebenenfalls die Nitrogruppe reduziert, bezw. die Acidylgruppe abspaltet.

Kl. 22a. Nr 288838 vom 25/11. 1913. [18/11. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von walkechten Disazofarbstoffen für Wolle.* Man erhält Wollfarbstoffe, die sich insbesondere durch eine vorzügliche Walkechtheit auszeichnen, wenn man die Äther des 3,3′-Diamino-4,4′-dioxydiphenylmethan mit 2 Mol. 2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure oder 1 Mol. dieser Säure und 1 Mol. 1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure oder mit 1 Mol. 2-Oxynaphthalin-6,8-disulfosäure und 1 Mol. β-Naphthol vereinigt.

Kl. 22a. Nr. 288840 vom 25/10. 1913. [18/11. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle*, darin bestehend, daß man die Diazoverbb. von *Dinitrophenylbenzidin-* oder *-tolidin-m,m-disulfosäure* mit Gelbkomponenten, wie Salicylsäure, Methylphenylpyrazolon, Alkylbenzylanilinsulfosäuren, Methylketol, Acetessigaryliden, kuppelt.

Kl. 26d. Nr. 288767 vom 9/8. 1913. [13/11. 1915].

Edgard Ciselet und **Camille Deguide**, Brüssel, *Verfahren zum Ausscheiden von Schwefel und Cyan aus den Destillationsgasen von Steinkohlen*, bei welchem die Gase zuerst mit Eisenoxydhydrat behandelt werden, welches aus einer Lsg. von Eisenoxydsulfat oder Eisenchlorid gefällt ist. Die mit Schwefel und Cyan durch wiederholte Regeneration genügend angereicherte M. wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, welche das Eisenoxydhydrat lösen, wobei Eisenoxydsulfat oder Eisenchlorid wiedergewonnen werden, welche von neuem verwendet werden während der freie *Schwefel* und die *Ferrocyanüre*, welche durch die S. nicht gel. werden, in bekannter Weise voneinander getrennt werden.

Schluß der Redaktion: den 20. Dezember 1915.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 2.** **12. Januar.**

Apparate.

Paul Verbeek, *Ein sicherer automatischer Gasverschluß zum Konservieren von reduzierten Lösungen.* Bei dem *automatischen Gasverschluß* wird ein indifferentes Gas in einem Kölbchen mit Tropftrichter, dessen Stiel aus einem Capillarrohr besteht, entwickelt. Das Gas wird durch eine umgekehrt geschaltete Waschflasche geleitet, deren längeres Rohr mit einem bis zum Boden einer dritten Flasche reichenden Glasrohr verbunden ist. Das dritte Gefäß, das zur Absättigung mitgerissener Säure mit fester Gasentwicklungssubstanz beschickt wird, ist mit dem Reduktionsgefäß durch einen Tropfenfänger verbunden. Die heberartige Verb. zwischen der Waschflasche u. dem 3. Gefäß bewirkt eine vollkommene Absperrung von der Außenluft. (Chem.-Ztg. **39**. 840. 3/11. 1915.) JUNG.

H. C. Dickinson und **N. S. Osborne**, *Das Aneroidcalorimeter.* Unter *Aneroidcalorimeter* versteht man ein Calorimeter, bei welchem der Temperaturausgleich durch Wärmeleitung von Kupfer statt durch Wärmeübertragung mittels einer bewegten Fl. stattfindet. Das Calorimeter besteht aus einem dickwandigen, zylindrischen Kupfergefäß, in dessen Wandung eine Widerstandsdrahtspule zur Wärmezuführung auf elektrischem Wege und eine Platindrahtspule als Thermometer eingebettet sind. Zum Gebrauch für niedrige Tempp. wird das Calorimeter in ein Gasolinbad gesetzt, dessen Temp. sich bis auf Tausendstelgrade zwischen -55° und $+40^{\circ}$ thermostatisch kontrollieren läßt. (Journ. Franklin Inst. **179**. 492—93. April 1915.) JUNG.

W. W. Coblentz, *Das physikalische Photometer in der Theorie und der Praxis.* Vf. beschreibt ein *Photometer*, das aus einem Wismutsilberthermoelement in Verbindung mit einem absorbierenden System von Lsgg. (Kupfersulfat, Kaliumbichromat, Wasser) besteht. Mit dem Instrument wurden Messungen an 4 Watt-Kohlenfadenlampen, sowie an Wolframglühlampen ausgeführt, über deren Ergebnisse Näheres im Original nachgelesen werden muß. (Journ. Franklin Inst. **180**. 335—48. Sept. [6/8.] 1915. Washington.) BUGGE.

F. Emich, *Zur qualitativen Mikroanalyse.* Der Vf. beschreibt einen *App. zur Reinigung flüchtiger Reagenzien* für mikrochemische Zwecke durch Dest. und gibt praktische Ratschläge für die Verwendung von Capillaren in der qualitativen Mikroanalyse. (Ztschr. f. anal. Ch. **54**. 489—502. 11/10. 1915. Lab. f. allg. Chem. d. K. K. Techn. Hochschule. Graz.) JUNG.

J. Trambics, *Apparat zur Hefezüchtung bei der Bestimmung der Zuckerarten durch Gärung.* Der App. soll die Züchtung der erforderlichen Reinhefen erleichtern. Er besteht aus einem kleinen Hefezuchtgefäß, das durch einen Gummischlauch mit einem Vorratsgefäße für sterile Nährflüssigkeit verbunden ist. In den Gummischlauch ist ein kurzes Glasstäbchen eingeschoben, so daß man durch leichtes

Drücken des Schlauches jederzeit frische Nährflüssigkeit in das Hefezuchtgefäß bringen kann. Das Hefezuchtgefäß besitzt einen runden Boden, der seitlich einen kurzen Rohrstutzen zur Entnahme der verbrauchten Nährflüssigkeit und der Hefe trägt. Der App. wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung u. Handhabung erläutert. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 293—94. 15/10. [6/8.] 1915. Budapest.) RÜHLE.

R. B. Sosman und **J. C. Hostetter**, *Ein Vakuumofen zur Messung kleiner Dissoziationsdrucke.* Über den neuen *Vakuumofen* ist im wesentlichen schon früher berichtet worden; siehe Journal of the Washington Academy of Sciences **5**. 277; C. **1915**. II. 258. (Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 495—99. 1/11. [29/6.] 1915. Washington. CARNEGIE Inst. Geophys. Lab.) BUGGE.

J. Elster und **H. Geitel**, *Verbesserungen am Cadmiumphotometer für ultraviolettes Licht.* Bei *Cadmiumzellen* ist eine gewisse Unbequemlichkeit durch die verhältnismäßig geringe Empfindlichkeit des Kathodenmaterials gegeben; zu Messungen im Sonnenlicht reicht die für andere Arten von Zellen genügende Galvanometerempfindlichkeit nicht aus. Vff. haben daher von HARTMANN & BRAUN, Frankfurt a/M., ein hochempfindliches Drehspulgalvanometer konstruieren lassen, das sich zu Messungen der Sonnenstrahlung, sowie der Intensität von Quecksilberbogenlampen vorzüglich eignet. Vff. beschreiben die Ausführung des Vergleiches der Intensität des ultravioletten Sonnenlichtes mit der einer Quecksilberlampe mit Hilfe einer Cadmiumzelle. Ein solcher Vergleich erlaubt zwar nicht, die Sonnenstrahlung in „Quecksilberkerzen" auszudrücken; er liefert aber Verhältniszahlen, die ein von etwaigen Empfindlichkeitsänderungen der Zelle im wesentlichen unabhängiges Maß der Sonnenstrahlung darstellen. Um den benachbarten Teil des sichtbaren Sonnenspektrums bis gegen Blau mit in die Messung einbeziehen zu können, muß man die Cadmiumzelle durch eine solche mit Zinkkathode ersetzen. Hierfür wird ein Sonnenphotometer mit auswechselbarer Zellenkapsel empfohlen und beschrieben. Sieht man außerdem noch eine besondere Kapsel für eine Alkalimetallzelle vor, so kann man nacheinander das sichtbare, das violette mit Einschluß des ultravioletten u. das ultraviolette Gebiet des Sonnenspektrums für sich photometrieren. Durch geeignete Lichtfilter (SCHOTT u. Gen., Jena), die vor der Zelle eingeschoben werden, können die Spektralbereiche einseitig gegen die kürzeren Wellenlängen hin begrenzt werden. (Physikal. Ztschr. **16**. 405—8. 1/11. [15/10.] 1915.) BUGGE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Kindscher, *Die Fortschritte der Kolloidchemie im Jahre 1914.* (Vgl. C. **1914**. II. 1180.) Fortschrittsbericht. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **11**. 171—84. 15/10. 1915.) PFLÜCKE.

Rud. Franck, *Diffusionserscheinungen in kolloidalen Medien.* Vf. beschreibt die Diffusionserscheinungen, welche man erhält, wenn man mangansulfathaltige Gelatine mit NH_3 und kaliumdichromathaltige Gelatine mit $AgNO_3$ behandelt. Durch 4 Figg. im Text werden die durch die letztere Rk. erzeugten Bilder wiedergegeben. (Zentralblatt f. Pharmazie **1915**. Nr. 32; Pharm. Post **48**. 781—82. 29/9. 1915. Frankfurt a. M.). DÜSTERBEHN.

Harvey L. Curtis, *Die isolierenden Eigenschaften fester Dielektrika.* Messungen über den *Volumwiderstand*, d. h. den in Ohm gemessenen Widerstand zwischen

zwei gegenüberliegenden Seiten eines Würfels, wurden an einer Reihe *fester Dielektrika* ausgeführt, die Resultate sind in einer Tabelle wiedergegeben. Weiter wurden Messungen des *Oberflächenwiderstandes* ausgeführt, d. h. des Widerstandes zwischen zwei gegenüberliegenden Ecken eines qcm der Oberfläche. Da alle die Oberfläche beeinflussenden Bedingungen auch den Oberflächenwiderstand beeinflussen, wie z. B. die B. eines Oberflächenhäutchens durch Aufnahme von W. aus der Luft, und da diese Änderungen nicht einheitlich sind, konnten die Ergebnisse nur durch Kurven wiedergegeben werden, die die Änderung des Oberflächenwiderstandes mit der Feuchtigkeit zeigen. (Journ. Franklin Inst. **178**. 496—98. Oktober 1914.) JUNG.

G. v. Hevesy und **F. Paneth**, *Über galvanische Ketten aus Bleiisotopen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **16**. 45; C. **1915**. I. 651.) Die Ergebnisse der Arbeit können folgendermaßen zusammen gefaßt werden: Wird das zweite Glied der vorher auskompensierten Kette PbO_2 | $Pb(NO_3)_2$ | Vergleichselektrode durch eine gleichnormale $RaG(NO_3)_2$-Lsg. ersetzt, so ändert sich die Kompensation innerhalb $\pm$10 Mikrovolt nicht. RaG u. Blei sind also innerhalb dieser Versuchsgenauigkeit elektrochemisch vollkommen vertretbar. Die EMK. der Kette PbO_2 | $Pb(NO_3)_2$ | $RaG(NO_3)_2$ | $RaGO_2$ ist kleiner als 10 Mikrovolt; die Gleichheit der elektrochemischen Potentiale von von RaG und Blei bis zu dieser Grenze ist also direkt erwiesen. Das Diffusionspotential $RaG(NO_3)_2$ | $Pb(NO_3)_2$ ist wahrscheinlich kleiner als 1 Mikrovolt. Aus diesem vorläufigen Ergebnis würde folgen, daß die Differenz der Ionenbeweglichkeiten oder der Diffusionsgeschwindigkeiten des Pb und RaG weniger als $^1/_{100}$ % ihres Absolutwertes beträgt. (Monatshefte f. Chemie **36**. 795—803. Nov. [11/3.] 1915. Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

G. A. Dima, *Über die Anfangsgeschwindigkeiten der photoelektrischen Elektronen.* Im wesentlichen schon früher referiert; siehe C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1573; C. **1914**. II. 681. Außer Zinn, Zink, Aluminium und Magnesium wurden noch *Magnesium* und *Cadmium* untersucht. Beim Mg weichen die Werte für die maximale Geschwindigkeit für verschiedene Wellenlängen stark von den von RICHARDSON und COMPTON gefundenen Werten ab (vgl. Philos. Magazine [6] **24**. 575; C. **1913**. I. 137). (Bull. de la Section scient. de l'Acad. Roumaine **4**. 64 bis 69. 17/7. Dresden. Techn. Hochschule. Phys. Inst.) BUGGE.

J. Lifschitz und **Ernst Rosenbohm**, *Zur Magnetochemie innerkomplexer Verbindungen.* Die Unters. der *magnetischen Suszeptibilität* liefert eine neue unabhängige und allgemein anwendbare Methode zur Erkennung *innerkomplexer Strukturen.* Die Messung der Suszeptibilität geschieht mit genügender Genauigkeit mittels der CURIEschen Wage. Vff. fanden z. B., daß innerkomplexe Kupfersalze (Kupferacetat + 2 Ammoniak, Glykokollkupfer, Kupferglykolat usw.) viel höhere oder niedrigere Werte geben als die n. Kupfersalze. Noch auffallendere Verschiedenheiten beobachtet man bei konjugierten Alkali- und Erdalkalisalzen, insbesondere bei chromoisomeren Verbb. Bei verschiedener Nebenvalenzverteilung findet direkt eine Umkehrung des Vorzeichens der Suszeptibilität statt (*Dimethylviolanate*, K- u. Li-Salz der *Diphenylthioviolursäure* + 2 Aceton). Die Verschiedenheiten der Suszeptibilität sind relativ klein, wenn die Chromoisomeren ähnliche innerkomplexe Struktur besitzen. Ein Beispiel zweier chromoisomerer Salze von sehr weitgehend ähnlicher Struktur und daher auch gleicher Suszeptibilität liegt in den permanganatfarbenen bezw. grünen *Natriumsalzen* aus *p-Nitrobenzylcyanid* vor. (Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 499—501. 1/11. [7/9.] 1915. Zürich. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

Henry Leffmann, *Neue Fortschritte in der Photographie.* Vortrag über einige neue Verff. (Journ. Franklin Inst. **178**. 743—49. Dez. [15/10.*] 1914.) JUNG.

J. Minguin, *Untersuchungen über das Drehungsvermögen.* (Ann. Chim. [9] **3**. 367—94. Mai—Juni 1915. — C. **1902**. I. 872; II. 365; **1903**. I. 583. 972; **1904**. I. 282. 948; **1905**. I. 680. 1373; **1908**. I. 1391; **1909**. I. 68; **1912**. I. 1208; **1914**. II. 36. 627.) DÜSTERBEHN.

J. K. A. Wertheim-Salomonson, *Photographische Härtemessung von Röntgenstrahlen.* (Vgl. VOLTZ, Physikal. Ztschr. **16**. 306; C. **1915**. II. 871.) Vf. äußert Bedenken gegen die Versuchsanordnung und die Schlußfolgerung von VOLTZ. Die Härtemessung mit direkt zeigenden elektrostatischen Voltmetern ist nur zulässig, wenn bleibende statische Ladungen vermieden werden, und wenn mit nicht unterbrochenem Gleichstrom mit nur mäßigen Schwankungen durch die Röhre gearbeitet wird. Für praktische Zwecke hält Vf. die photographische Härtemessung für genügend zuverlässig. (Physikal. Ztschr. **16**. 389—91. 1/11. [21/9.] 1915. Amsterdam. Univ. Röntgeninst.) BUGGE.

E. C. Drew, *Das Ionisationspotential einer X-Strahlenröhre.* Die Unterss. des Vf. behandeln die Frage, ob das Ionisationspotential einer *Röntgenröhre* höher ist als das angelegte Potential. Da die Arbeit vorwiegend physikalisches Interesse hat, muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Franklin Inst. **179**. 697—709. Juni 1915. Univ. of Pennsylvania. RANDAL MORGAN Lab. of Physics.) BUGGE.

G. A. Hagemann, *Raumerfüllung und Wärme.* Vf. erörtert den Zusammenhang zwischen Atomvolumen und Atomenergie. Verbinden sich 40 g Calcium (= 25 ccm) mit 20 g Wasserstoff (= 22,480 ccm), so nimmt der entstandene *Calciumwasserstoff* einen Raum von 24,78 ccm ein. Vf. zeigt, daß im Calciumwasserstoff das H-Atom anscheinend keinen Raum einnimmt; es ist durch Energieabgabe räumlich so klein geworden, daß es innerhalb des Raumes des Ca-Atoms hat Platz finden können. Im Zusammenhang hiermit werden die Volum- u. Wärmeverhältnisse bei den Sauerstoff-Wasserstoffverbb. betrachtet; es wird nachgewiesen, daß die Aggregatzustände des *Wassers* durch starke Energieumsätze bedingt sind, und daß im *Wasserstoffsuperoxyd* der Sauerstoff als *Ozon* vorhanden ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 493—95. 1/11. [4/5.] 1915. Kopenhagen. Niels Geselsgade 15.) BUGGE.

Organische Chemie.

A. Pohl, *Verfahren zur mechanischen Reinigung von benutztem Alkohol durch einen Paraffintropfen.* Fügt man zu Alkohol, der durch suspendierte Stoffe, wie Staub etc., verunreinigt ist, einen Tropfen flüssiges Paraffin, so nimmt dieser alle körperlichen Schmutzteile auf u. hält sie fest. Der gereinigte A. läßt sich leicht abgießen. Auch andere Fll., die leichter als Paraffin sind, können auf diese Weise gereinigt werden. (Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 1373. 11/11. 1915. Berlin.) BORINSKI.

R. F. Jackson, *Gleichgewicht im System Bleiacetat, Bleioxyd, Wasser.* (Journ. Franklin Inst. **178**. 492—93. — C. **1915**. I. 880.) JUNG.

J. Th. Bornwater, *Eine neue Synthese von Amidooxalylbiuret und einige Derivate der Oxalsäure* (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 324; C. **1914**. I. 528). *α-Carboxäthyl-β-oxalyläthoxylharnstoff*, $C_2H_5OOC \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$, erhalten durch

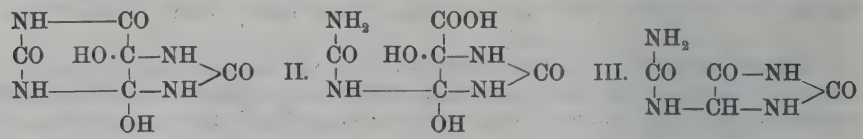
Erhitzen von Äthoxyloxalylchlorid und Allophansäureäthylester in trockenem Bzl. Unter der Einw. von NH_3 geht die Verb. in *Amidooxalylbiuret*, $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, über. — *Oxalyldi-(α-aminobuttersäureäthylester)* (I.), erhalten durch Erhitzen von Oxalylchlorid mit 2 Mol. α-Aminobuttersäureesterchlorhydrat in trockenem Bzl.; swl. in h. W., ll. in organischen Mitteln; weiße Krystalle (aus der alkoh. Lsg. mit wenig W.), F. 63—64°; gibt keine Biuretrk.; wird durch KOH gespalten unter B. von Oxalsäure. — *Oxalyldi-(n-buttersäureamid)*, $[CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot]_2$, erhalten durch Erhitzen von Oxalylchlorid mit 2 Mol. Buttersäureamid in trockenem Bzl. bis zum Aufhören der HCl-Entw.; weiße Nadeln aus Essigester, F. 197°; gibt keine Biuretrk.; wird durch KOH hydrolytisch gespalten. — *Oxalyldi-n-buttersäureanilid*, $[CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CO—]_2$, B. analog aus Buttersäureanilid; Nadeln aus verd. A., F. 156°; gibt keine Biuretrk. Als Nebenprod. erhielt Vf. eine Verb. vom F. 110°, gelbe Nadeln. — *Barbitursäure*, erhalten durch zweitägiges Kochen von Oxalylchlorid mit gepulvertem Malonamid in trocknem Bzl. *Succinamid* reagiert nicht mit Oxalylchlorid. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 124—29. [15/9. 1915.] Leiden. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

I. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot COOC_2H_5) \cdot CO \cdot CH(NH \cdot COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Robert Behrend und **Rudolf Zieger**, *Über die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung. III.* (II. Abhandlung: LIEBIGS Ann. **365**. 21; C. **1909**. I. 1398.) BEHREND hat früher (LIEBIGS Ann. **333**. 141; C. **1904**. II. 296) angenommen, daß bei der Oxydation der Harnsäure in alkal. Lsg. ein Zwischenprod. von der Formel I. entstände. Neuerdings ist es nun BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1677; C. **1912**. II. 426) gelungen, derartige *Harnsäureglykole* synthetisch zu gewinnen. Daraufhin haben jetzt die Vff. das Verhalten des *Harnsäureglykols* (I.) gegen Alkali untersucht. Es ergab sich, daß schon ganz verd. Alkali oder Alkalicarbonat Spaltung unter Entw. von NH_3 bewirkt, daß aber dabei Allantoin oder Uroxansäure nicht entstehen. Danach kommt das Harnsäureglykol als Zwischenprod. bei der Oxydation der Harnsäure in alkal. Lsg. nicht in Betracht. Vff. halten es nun für wahrscheinlich, daß die Harnsäure bei der Oxydation oder von vornherein in der alkal. Lsg. aufgespalten wird, u. daß so ein Zwischenprod. von der Formel II. entsteht. Die Vff. haben zunächst versucht, dies Zwischenprod. aus Alloxansäure, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot COOH$, u. Harnstoff synthetisch zu gewinnen. Diese Kondensation scheint auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid vor sich zu gehen, sie ließ sich aber nicht auf der gewünschten Stufe festhalten, sondern geht bis zur B. von Allantoin (III.) weiter. Es wurde auch versucht, den Methylester der Alloxansäure mit Harnstoff zu kondensieren. Der Ester ließ sich zwar darstellen, aber die Kondensation gelang nicht. Für die Richtigkeit der Annahme, daß bei der alkal. Oxydation der Harnsäure ein Zwischenprod. von der Formel II. entsteht, spricht die Tatsache, daß bei dieser Oxydation wesentliche Mengen von Allantoin nur entstehen, wenn das saure Kaliumurat entweder vorher in der genügenden Menge W. gelöst wird, oder wenn man überschüssiges Alkali zusetzt. Im experimentellen Teil werden noch einige neue Abkömmlinge des Alloxans und der Alloxansäure, sowie eine bequeme Methode zur Darst. des β-Methylallantoins beschrieben.

Experimenteller Teil. *Harnsäureglykol* (I.). Aus Alloxantetrahydrat und Harnstoff in mit Soda neutralisierter wss. Lsg. Krystalle, die sich bei 150° rot färben u. je nach der Art des Erhitzens zwischen 159 u. 168° zers. Zeigt Murexidrk. Wird von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht oxydiert. — *Anhydrid*, $C_5H_6O_5N_4$. Aus dem Halbhydrat durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Krystalle. Über 160° Rotfärbung. Bei 185—186° Zers. — *Alloxansaurer Harnstoff*, $C_5H_8O_6N_4$. Aus Alloxantetrahydrat und Harnstoff beim Erhitzen mit verd. Salzsäure. Vierseitige,

fast rechtwinklig abgeschnittene Prismen aus W., zll. in k. W., wl. in A. Sintert über 140°; bei 155—158° Zers. ohne Rotfärbung. Liefert mit Kalksalzen je nach den Bedingungen saures oder neutrales alloxansaures Calcium. [Ca-Salze der *Alloxansäure:* $Ca(C_4H_3O_5N_2)_2, 6H_2O$. Lanzettförmige Nadeln oder schief abgeschnittene Prismen. Verliert über H_2SO_4 1 Mol. H_2O. — $CaC_4H_2O_5N_2, 5H_2O$. Schiefe, rhomboederförmige Prismen, wl. in W. Verliert bei 130—140° $4^1/_2$ Mol. H_2O.] — Der alloxansaure Harnstoff entsteht auch aus Harnsäureglykol beim Erwärmen mit Salzsäure. — *Harnstoffalloxan*, $C_5H_8O_8N_4$. Aus Alloxantetrahydrat u. Harnstoff in lauwarmem W. Weißer, kryst. Nd. Färbt sich über 120° rot. Bei 133—134° Zers. unter Aufschäumen, sll. in W. Liefert beim Erhitzen Harnsäureglykol. — *Anhydrid*, $C_5H_6O_5N_4$. Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Mkr. Nädelchen. Bei 170° Rotfärbung, bei 185—186° Zers., ll. in W. — *Alloxan.* Kaliumsalz, $C_4H_3O_5N_2K$. Aus Alloxantetrahydrat in wenig W. mit starker Kalilauge. Schweres Krystallpulver. Färbt sich bei ca. 230° gelb; bei ca. 235° Zers., l. in ca. 20 Tln. W. — *Alloxansäure.* Kaliumsalz. Aus dem K-Salz des Alloxans beim Stehen mit W. Weiße Krystalle. Der vorher beschriebene alloxansaure Harnstoff entsteht auch aus Alloxantetrahydrat beim Stehenlassen mit Alkali und



nachherigem Zusatz von Harnstoff u. Salzsäure. — *Alloxansäure* läßt sich aus dem Kaliumsalz gut in sehr reiner Form erhalten. Flächenreiche Prismen aus Ä. Zers. 162—163° unter Gasentw., l. in ca. 250 Tln. sd. Ä. — *Alloxansäuremethylester*, $C_5H_6O_5N_2$. Aus Alloxansäure durch Behandlung mit Thionylchlorid und dann mit sd. Methylalkohol. Zugespitzte Prismen aus Essigester. Beginnt bei ca. 170° zu sintern. Bei 175—176° Zers. unter Gasentw., ll. in W. u. A., zwl. in sd. Ä., unl. in Bzl. und Chlf. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer und zers. Carbonate. Wird durch KOH schon in der Kälte leicht verseift. Alloxansäure liefert bei der Kondensation mit Harnstoff und sd. Essigsäureanhydrid. — *Allantoin*, $C_4H_6O_3N_2$ (III.). Krystalle aus W., F. 227—230° unter Rotfärbung und Zers.

Zum Schluß beschreiben die Vff. eine Reihe von Verss. über die Oxydation der *Harnsäure* mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg., deren allgemeines Ergebnis in der Einleitung erwähnt ist. — *β-Methylallantoin*, $C_5H_8O_3N_4$. Aus Allantoin in 1 Äquivalent Kalilauge mit Dimethylsulfat. Prismatische Krystalle mit $1H_2O$ aus W., F. 225° unter Aufschäumen u. Gelbfärbung. Bei 220° Sinterung. (Liebigs Ann. **410**. 337—73. 19/11. [14/6.] 1915. Hannover. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) Posner.

A. F. Holleman, *Über die Umtauschfähigkeit der Substituenten im Benzolkern.* Für die Verbb. C_6H_4XY und C_6H_3XYZ (worin XYZ entweder gleich sind oder die 14 bekannten Substituenten, F, Cl, Br, J, NO_2 usw. darstellen) ergibt sich die folgende Anzahl von Isomeren: a) $\frac{n(n+1)}{1\cdot 2} = \frac{14\cdot 15}{2} = 105$ Kombinationen C_6H_4XY zu 1 je 3 Isomeren = 305 Verbb. b) 42 Verbb. $C_6H_4X_2$. c) $n(n-1) =$ 182 Kombinationen $C_6H_3X_2Y$ (mal 6) = 1092 Verbb. d) $\frac{n(n-1)(n-2)}{1\cdot 2\cdot 3} = 364$ Kombinationen C_6H_3XYZ (mal 10) = 3640 Verbb. Im ganzen sind also 42 + 1092 + 3640 Verbb. C_6H_3XYZ zu erwarten; beschrieben sind nur 232 Verbb. Von letzteren ist nur bekannt, daß ihre Substituenten umtauschfähig sind. Vf. beschäftigte

sich mit der Frage, wie sich diese Umtauschfähigkeit unter identischen Bedingungen verhält. Auf Veranlassung des Vfs. haben De Mooy und Ter Weel die Reaktionsgeschwindigkeit von zwei kompletten Reihen von Isomeren untersucht, unter Verwendung von zwei verschiedenen Reagenzien.

J. De Mooy, *Quantitative Untersuchungen über die Umtauschfähigkeit der Substituenten in den Dichlor-, Nitrochlor- und Nitrodichlorbenzolen.* Das Verhalten der Isomeren gegen *$NaOCH_3$* u. *Diäthylamin* wurde qualitativ u. quantitativ untersucht. Während $NaOCH_3$ befriedigende Resultate lieferte, waren die mit Diäthylamin gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht einwandfrei. Ähnlich wie Diäthylamin verhält sich NH_3. Die Dichlorbenzole reagieren nicht einmal bei 200° ohne Katalysator mit Diäthylamin. — *1,2,5-Nitrodichlorbenzol*, erhalten durch portionsweises Eintragen von Dichlorbenzol in HNO_3 (1,51) bei 0°; F. 54,5° aus A. — Darst. von *1,2,3-Nitrodichlorbenzol.* Aus m-Nitroacetanilid erhält man durch Nitrieren ein Gemisch von 1,2,3-, 1,6,3- und 1,4,3-Dinitroacetanilid. Durch rasches Erkaltenlassen der h. alkoh. Lsg. wurde die 1,2,3-Verb. isoliert. Das nach Verseifen resultierende Dinitroanilin wird durch Diazotieren etc. in 1,2,3-Nitrodichlorbenzol übergeführt, F. 61°. — Die quantitative Unters. der Rk. der Nitrodichlorbenzole mit $NaOCH_3$ ergab, daß mit einer Ausnahme nur ein Cl-Atom sich an der Rk.: $C_6H_3(NO_2)(Cl_2) + NaOCH_3 = C_6H_3(NO_2)(Cl)(OCH_3) + NaCl$ beteiligt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde gemessen durch Titration des übrigbleibenden $NaOCH_3$ mit HCl. Im allgemeinen arbeitete Vf. nach dem Verf. von Lulofs (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20.** 296; **C. 1901.** II. 1290).

Qualitative Unterss. (Die Rkk. wurden bei 85° durchgeführt.) *1,2,5-Nitrodichlorbenzol* wird durch $NaOCH_3$ in *1,5,2-Chlornitroanisol*, F. 98°, übergeführt. Aus *1,2,6-Nitrodichlorbenzol* bildet sich *1,2,6-Chlornitroanisol*, F. 54°. — Die *1,2,3-Verb.* liefert *1,3,2-Chlornitroanisol*, F. 54,5°. — Im *1,2,4-Nitrodichlorbenzol* beteiligen sich beide Cl-Atome an der Rk. unter B. von *1,2,4-Nitroresorcindimethyläther*, F. 75,5°. Behandelt man das 1,2,4-Isomere genau mit 1 Mol. $NaOCH_3$, so bildet sich *1,4,2-Nitrochloranisol*, F. 71°. — Aus *1,3,5-Nitrodichlorbenzol* erhält man durch Einw. von $NaOCH_3$ eine Verb., swl. in A., leichter l. in Eg., Chlf., CS_2; mikroskopische Krystalle, F. nach mehrmaliger Krystallisation ca. 180°. Wahrscheinlich ist die Verb. mit *3,5,3',5'-Tetrachlorazoxybenzol* identisch. Sie detoniert beim Erhitzen; färbt sich rot mit H_2SO_4; nach Erhitzen und Verd. der H_2SO_4-Lsg. konnte eine rote *Verb.* vom F. 222—225°, l. in Alkali, isoliert werden. — Die *Nitrochlorbenzole* liefern mit $NaOCH_3$ *p-Nitroanisol.* Die o-Verb. liefert *o-Nitroanisol*, Kp. 273°. — *m-Nitrochlorbenzol* wird durch $NaOCH_3$ in *3,3'-Dichlorazoxybenzol* umgewandelt; gelb, F. 94—95°. — Die *Dichlorbenzole* reagieren bei 85° nicht mit $NaOCH_3$; die Temp. wurde deshalb auf 180° gesteigert. Sie werden sämtlich in die entsprechenden *Nitrophenole* übergeführt. — Quantitative Unterss. der Reaktionsgeschwindigkeiten:

	k			
	25°	50°	85°	110°
1,**2**,4-Nitrodichlorbenzol	0,030	0,628	19,41	—
1,**2**,5- „	0,0063	0,121	3,93	33,0
1,**3**,**4**- „	0,033	0,601	17,42	—
1,**2**,3- „	—	—	1,74	14,3
1,**2**,6- „	—	—	0,135	1,34
1,**2** - *Nitrochlorbenzol*	—	—	0,369	3,09
1,**4** - „	—	—	1,39	11,45.

Die fettgedruckten Zahlen bezeichnen die Substituenten, welche umgetauscht werden; $NO_2 = 1$. *Dichlorbenzol + $NaOCH_3$.* Die Rk. wurde bei 175—176°

durchgeführt; 5 Mol. $NaOCH_3$ wurden mit 1 Mol. Dichlorbenzol erhitzt. — *1,4-Dichlorbenzol*, $k = 0{,}0114$. — *1,2-Dichlorbenzol*, $k = 0{,}0382$. — *1,3-Dichlorbenzol*, $k = 0{,}0506$. Das Cl wird also in der m-Verb. am leichtesten angegriffen.

Reaktion mit Diäthylamin. Letzteres wurde aus folgenden Gründen gewählt: 1. es enthält nur ein subtituierbares H-Atom, 2. die Rk. verläuft schneller, als mit NH_3. Die Rk. $C_6H_5(NO_2)Cl_2 + NH(C_2H_5)_2 = C_6H_5(NO_2)(Cl)NH(C_2H_5)_2$ verläuft langsamer, als die Rk. $(C_2H_5)_2NH + HCl = (C_2H_5)_2NH \cdot HCl$.

Qualitative Unterss. *1,2,5-Nitrodichlorbenzol* wird durch Erhitzen mit methylalkoh. Diäthylamin auf 150° in *1,5,2-Nitrochlordiäthylanilin* übergeführt; rote Nadeln, F. 32°. — *1,2,4-Nitrodichlorbenzol* liefert *1-Nitro-4-chlor-2-diäthylanilin*, F. 30,5°, rotbraune Nadeln. — *1,3,4-Nitrodichlorbenzol* geht in *1,3,4-Nitrochlordiäthylanilin* über, E. 8,2°, gelbe Krystalle. — *1,2,3-Nitrodichlorbenzol* liefert *1,3,2-Nitrochlordiäthylanilin*, gelbe Krystalle, F. 9°. — *1,2,6-Nitrodichlorbenzol* geht in *1,2,6-Nitrochlordiäthylanilin* über; hellgelbe Krystalle, F. 44°. — 1,3,5-Nitrodichlorbenzol reagierte in anderer Weise mit $NH(C_2H_5)_2$. — *p-Nitrochlorbenzol* wird durch 10-tagelanges Erhitzen mit $NH(C_2H_5)_2$ in CH_3OH auf 110° in *p-Nitrodiäthylanilin* übergeführt. Analog erhält man aus der o-Verb. *o-Nitrodiäthylanilin*, rotes Öl, E. —37°. m-Nitrochloranilin und die drei Dichlorbenzole reagierten nicht mit Diäthylamin. — Quantitative Unterss.:

	85°		110°	
	$k_{1:2}$	$k_{1:10}$	$k_{1:2}$	$k_{1:10}$
1,2,4-Nitrodichlorbenzol . . .	0,025	0,027	0,12	0,095
1,2,5- „ . . .	0,0068	0,0067	0,032	0,023
1,3,4- „ . . .	0,0052	0,0044	0,020	0,017
1,2,3- „ . . .	0,0023	0,0016	0,0094	0,0073
1,2,6- „ . . .	—	0,00024	—	0,0011
1,2 - Nitrochlorbenzol . . .	—	0,0014	—	0,0053
1,4 - „ . . .	—	0,00065	—	0,0024.

(bzw. $k_{1:10}$ bedeutet das Verhältnis arom. Substanz : Diäthylamin.)

Aus der Unters. ergeben sich folgende Schlüsse: Die Leichtigkeit, mit der ein Substituent ausgetauscht wird, ist in hohem Maße von seiner Stellung im Kern abhängig; der konstitutive Charakter ist also sehr stark ausgeprägt. Sie ist ferner von der Natur des als Reagens verwendeten Körpers abhängig. Der Einfluß der Temp. auf den Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ändert sich mit dem Reagens ($NaOCH_3$ oder Diäthylamin). Er äußert sich aber bei den gleichen Isomeren in gleicher Weise. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann als eine Funktion der Temp. ausgedrückt werden.

J. Ter Weel, *Umtauschfähigkeit der Substituenten in den sechs Chlordinitrobenzolen. 1,2,3-Chlordinitrobenzol*, erhalten durch Diazotieren von 1,2,3-Dinitroanilin, F. 127°, in konz. H_2SO_4 und Behandeln der Diazolsg. mit einer Lsg. von $CuSO_4$, NaCl, Cu und HCl, farblose Krystalle, F. 77°. — *1,2,5-Chlordinitrobenzol*, erhalten durch Diazotieren von Dinitroanilin nach GATTERMANN, gelbliche Krystalle, F. 60°. — *1,2,6-Chlordinitrobenzol*, F. 88°. — 1,3,4-Chlordinitrobenzol, F. der α-Form 36°, der γ-Form 40,5°. — Bei der Reduktion von Trinitrobenzol mit Ammoniumsulfid entsteht ein Gemisch von Dinitroanilin und Nitrophenylendiamin; die Trennung erfolgt durch Krystallisation aus h. W. Das Dinitroanilin geht bei der Diazotierung nach SANDMEYER in *1,3,5-Chlordinitrobenzol* über; fast farblose Nadeln, F. 53°. — Qualitative Unterss. Die Rk. zwischen den Chlordinitrobenzolen und *$NaOCH_3$* verläuft bereits bei 25° mit ziemlich großer Geschwindigkeit. 1,2,3-Chlordinitrobenzol geht dabei in *1,3,2-Chlornitroanisol* über. — 1,2,4-Chlordi-

nitrobenzol geht in 2,4-Dinitroanisol über. Aus der 1,2,5-Verb. bildet sich *1-Chlor-5-nitroanisol-2*, F. 94°. Die 1,2,6-Verb. liefert mit $NaOCH_3$ *2,6-Dinitroanisol*; erhitzt man auf dem Wasserbade unter Zusatz von 90%ig. A., dann bildet sich *2,6-Dinitrophenol*. — 1,3,4-Chlordinitrobenzol liefert *1-Chlor-4-nitroanisol-2*, F. 72°. — 1,3,5-Chlordinitrobenzol reagiert nicht in der geschilderten Weise. — Die Einw. von *methylalkoh.* NH_3 verläuft in derselben Richtung, d. h. es werden die gleichen Substituenten der Chlordinitrobenzole umgetauscht, wie bei Einw. von $NaOCH_3$. — Die quantitativen Messungen der *Reaktionsgeschwindigkeiten* wurden bei 25° u. bei 0° vorgenommen. Oberhalb 25° ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu groß. Die Rk. mit NH_3 verläuft langsamer, als mit $NaOCH_3$.

	$NaOCH_3$			NH_3
	k_{25}	k_0	Stdn. k_{25}	k_{25}
1,2,3-Chlordinitrobenzol	0,100	0,00745	6,0	0,0137
1,2,4- „	1,51	0,110	90,6	0,0206
1,2,5- „	0,559	0,0318	33,5	0,00512
1,2,6- „	0,0460	0,00289	2,76	0,0121
1,3,4- „	0,4365	0,0331	26,22	0,00807.

Die Nitrogruppe in m-Stellung übt auf die Reaktionsfähigkeit des Cl-Atoms einen verzögernden Einfluß aus. Die Nitrogruppe ist also beweglich, wenn sie sich in o- oder p-Stellung zur anderen Nitrogruppe befindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für Chlordinitrobenzole viel größer, als für Nitrodichlorbenzole. Die Beweglichkeit des Cl-Atoms im Dichlorbenzol wächst beträchtlich nach Einführen einer NO_2-Gruppe. Einführung von Cl in Dinitrobenzol hat zwar dieselbe Wrkg., aber in weit geringerem Grade. In beiden Reihen zeigen die vicinalen Verbb. die kleinste Reaktionsgeschwindigkeit; diese ist kleiner für die 1,2,6-, als für die 1,2,3- (= NO_2, Cl, Cl)-Verbb. Ein konstantes Verhältnis zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten der Verbb., welche eine Nitrogruppe, bezw. ein Cl-Atom an der gleichen Stelle des Kerns enthalten, besteht nicht. Aus dem Verhalten der Chlordinitro- und Nitrodichlorbenzole folgt ferner, daß die Nitrogruppe stets mit größerer Geschwindigkeit substituiert wird, als ein Cl-Atom. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 1—66. [8/7. 1915.] Amsterdam. Organ.-chem. Lab. der Univ.)

SCHÖNFELD.

Karl Lederer, *Aromatische Tellurverbindungen. III.* (Schluß.) (2. Mitteilung siehe Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1810; C. **1913**. II. 252.) Der *Äthylester des Diphenyltelluretinjodids*, $(C_6H_5)_2TeJ \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, entsteht neben etwas Diphenyltelluroniumdijodid bei der Einw. von Jodessigsäureäthylester auf Diphenyltellurid. Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 110° (Zers.), ll. in Chlf. Die Verb. entsteht nicht, wenn man den Vers. im Dunkeln ausführt. — *Diphenyl-α-propionyltelluretinbromid*, $(C_6H_5)_2TeBr \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Aus Diphenyltellurid und α-Brompropionsäure bei 60° neben Diphenyltelluroniumdibromid. Weißes, amorphes Pulver aus Chlf. und Ä., sintert bei 50°; ist bei 98° geschmolzen. Wurde nicht in ganz reinem Zustande erhalten. — *Diphenyl-α-butyryltelluretinbromid*, $(C_6H_5)_2TeBr \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Aus Diphenyltellurid und α-Brombuttersäure. Amorph, sintert gegen 55°; schm. zwischen 84—85°; sll. in Chlf.; wurde nicht in ganz reinem Zustande erhalten. — *Äthylester des Diphenyl-α-butyryltelluretinbromids*, $(C_6H_5)_2TeBr \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Diphenyltellurid u. α-Brombuttersäureäthylester bei 60—70°. Weiß, amorph, schrumpft von 114° an zusammen, schm. bei 142—143°, sll. in Chlf. — *Äthylester des Diphenyl-α-isobutyryltelluretinbromids*, $(C_6H_5)_2TeBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Weiß, amorph, sintert gegen 95°; ist bei 130° in ein dickes Öl übergegangen. — Bei der Einw. von Bromessigsäuremethylester auf Di-p-tolyltellurid scheidet

sich eine Doppelverb. des *Methylesters des Di-p-tolyltelluretinbromids* mit 1 Mol. Bromessigsäuremethylester, $C_{17}H_{19}O_3BrTe + C_3H_5O_2Br$, als krystallinische M. ab, die bei 64° sintert und bei 68° schm. Durch Lösen in Chlf. und Fällen mit Ä. erhält man den Methylester selbst, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, in Prismen, die bei mäßig raschem Erhitzen gegen 88° sintern und zwischen 92 u. 93° schm. *Äthylester des Di-p-tolyltelluretinbromids*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle, sintert von 97° an, schm. bei 102—103°; ll. in Chlf. — *Di-o-tolylmethyltelluroniumchlorid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeCl \cdot CH_3$. Aus dem früher beschriebenen, entsprechenden Jodid in sd. W. mittels AgCl. Vierseitige Tafeln mit 2 Mol. W., schm. in seinem Krystallwasser bei 93°, erstarrt wieder und schm. dann bei 148°; Krystalle mit $^1/_2$ Mol. Chlf. aus Chlf., schm. bei 155—156° unter Zerfall in die Komponenten. — *Basisches $ZnCl_2$-Doppelsalz* (siehe Lederer, Liebigs Ann. **399**. 273; C. **1913**. II. 1388). F. 186—187° (Zers.). — *Triphenyltelluroniumhydroxyd.* Aus dem entsprechenden Jodid in sd. W. mittels Ag_2O. Harz; die wss. Lsg. reagiert alkalisch. — *Pikrat*, $C_{24}H_{17}O_7N_3Te$. Gelbe Nadeln aus A., sintert von 158° an, F. 160°; swl. in W., l. in A. — *Tri-p-tolyltelluroniumhydroxyd.* Harz, sintert von 95° an, schm. bei 110°; zers. sich bei 128°. — *Pikrat*, $C_{27}H_{23}O_7N_3Te$. Prismen aus A., sintert von 190°, F. 194—195°, swl. in W. — *Tri-o-tolyltelluroniumsalze.* Das Hydroxyd wurde nur als Harz erhalten. — *Pikrat*, $C_{27}H_{23}O_7N_3Te$. Gelbe Prismen aus A., sintert von 180° an, F. 182°, wl. in W. — *Chlorid*, $C_{21}H_{21}ClTe$. Säulen aus absol. A. + Ä., F. 175—176°. — *Bromid*, $C_{21}H_{21}BrTe$. Krystalle aus absol. A. + Ä., sintert von 193° an, schm. zwischen 197 u. 198°. — Bei der Einw. von Bromessigsäure auf Di-p-tolyltellurid in Ä. entsteht neben dem Dibromid das Di-p-tolyltelluretinbromid, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, das sich aber nicht in reinem Zustande isolieren läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1944—49. 20/11. [22/10.] 1915. Brüssel.) Schmidt.

Gerhard Mohrmann, *Über die Sulfonierung des Benzols. II.* (I. Abhandlung: Behrend, Mertelsmann, Liebigs Ann. **378**. 352; C. **1911**. I. 809.) Wie früher gefunden worden ist, wird die wechselseitige Umwandlung von *m-* und *p-Benzoldisulfosäure* beim Erhitzen von Bzl. mit Schwefelsäure durch Quecksilber stark beschleunigt und führt zu einem Gleichgewicht, das bei 240—250° einem Verhältnis von 2 Tln. m-S. zu 1 Tl. p-S. entspricht. Im Anschluß hieran hat Vf. jetzt den Einfluß einer Reihe von anderen Elementen auf die Sulfonierung des Bzl. untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle kurz zusammengefaßt. Angegeben sind nur die prozentualen Ausbeuten an p-S., die sich mit denen an m-S. zu 100 ergänzen. Nur bei den Verss. mit Blei, wo auch 9,5% Monosulfosäure entstanden, ist die Ausbeute an m-S. entsprechend geringer. Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus zwei Verss.:

Katalysator	—	Hg	Cd	Al	Pb	As	Bi	Se	Mn	Fe
% p-Säure	1,3	31,5	4,7	14,3	9,7	9,3	9,0	*)	2,7	10,7.

*) Verkohlung.

Hiernach zeigt das Quecksilber weitaus die stärkste, Mangan nur sehr geringe Wrkg.; von den übrigen wirkt gerade der nächste Verwandte des Quecksilbers, das Cadmium, am schwächsten. Blei bewirkt neben der genannten Umwandlungsbeschleunigung eine Verzögerung der weiteren Sulfonierung von Benzolmonosulfosäure. Im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten Elementen erwies sich das Selen, in Form von seleniger S., bei 235° als starker Oxydationskatalysator, so daß überhaupt so gut wie gar keine Sulfosäuren entstehen, sondern unter freiwilliger Temperatursteigerung u. Entw. von SO_2 vollständige Verkohlung eintritt. Soweit sich bis jetzt übersehen läßt, ist also das Verhalten der verschiedenen

Elemente als Katalysatoren bei der Sulfonierung des Bzl. eine ganz individuelle, von ihrer Stellung im natürlichen System unabhängige Eigenschaft. Der experimentelle Teil gibt in Form von Tabellen die quantitativen Ergebnisse der einzelnen Verss. und deren Beschreibung. (LIEBIGS Ann. **410**. 373—85. 19/11. 1915. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Hans Meyer, *Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln.* I. Mitteilung. *Über den direkten Ersatz von Sulfogruppen durch Chlor.* Wie für die Darst. der Carbonsäurechloride und der Chloride der aromatischen Sulfosäuren, hat sich nach Verss. des Vfs. mit SCHLEGL (vgl. Monatshefte f. Chemie **34**. 565; C. **1913**. I. 2116) auch für den Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor das *Thionylchlorid* den Phosphorchloriden als wesentlich überlegen erwiesen. Bei mehrstündiger Einw. von Thionylchlorid auf aromatische Sulfosäuren bei 160—180° wird die Sulfogruppe glatt in Form von SO_2 abgespalten und der zugehörige KW-stoff gebildet. Die Reaktion $RSO_2Cl = RCl + SO_2$ kann, wie in mehreren Fällen festgestellt wurde, auch bei Abwesenheit des Thionylchlorids und wirksamer Lösungsmittel statthaben. Die Hauptmenge des Sulfochlorids bleibt jedoch in solchen Fällen, auch beim Erhitzen auf 200° übersteigende Tempp., unverändert oder wird in komplizierter Weise verwandelt. Thionylchlorid wirkt demnach als differentes Lösungsmittel. Bei der genannten Rk. kann man direkt von den Alkalisalzen der Sulfosäuren ausgehen. Auch die *Sulfosäureanhydride* kann man durch Einw. von Thionylchlorid in Chlorderivate der betreffenden KW-stoffe verwandeln. Als Reaktionstemp. wurde im allgemeinen eine solche von 160—180° gewählt; in der Anthrachinonreihe betrug sie manchmal 200—220°.

2 g *p-Chlorbenzolsulfosäure* ergibt bei 7-stündigem Erhitzen mit 4 ccm Thionylchlorid im Einschlußrohr auf 180° quantitativ *p-Dichlorbenzol* vom F. 52—53°. — *Benzolsulfosaures Natrium*, bezw. *Benzolsulfosäureanhydrid* lieferten, in gleicher Weise behandelt, *Chlorbenzol* vom Kp. 132°. — *Anthrachinon-α-sulfosäure* u. *Anthrachinon-β-sulfosäure* in Form der Natriumsalze und als freie Säure auf 200—220° 8—9 Stunden lang erhitzt, gaben *α-Chloranthrachinon*, resp. *β-Chloranthrachinon.* Bei der hohen Reaktionstemp. tritt wahrscheinlich nebenher teilweise Umlagerung der Sulfosäure ein. (Monatshefte f. Chemie **36**. 719—22. [1/7. 1915.] Prag. Chem. Lab. d. K. K. deutschen Univ.) FÖRSTER.

Hans Meyer, *Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln.* II. Mitteilung. *Über den direkten Ersatz von Nitrogruppen durch Chlor und über ein neues Chlorierungsverfahren.* Bei Anwendung der im vorhergehenden Referat beschriebenen Rk. auf nitrierte Sulfosäuren zeigte sich, daß durch Thionylchlorid bei hoher Temp. in glatter Rk. Abspaltung des Salpetersäurerestes und Ersatz desselben durch das Halogen erfolgt.

1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure gibt bei 10-stünd. Erhitzen mit Thionylchlorid im Einschmelzrohr auf 160—180° *1,2,4-Trichlorbenzol* vom F. 16°. — *p-Chlornitrobenzol* gibt, in gleicher Weise behandelt, *p-Dichlorbenzol* vom F. 53°. — *p-Dichlornitrobenzol* gibt, in derselben Weise behandelt, *1,2,4-Trichlorbenzol.* — *Nitrobenzol*, mit Thionylchlorid auf 140—160° während 9 Stdn. erhitzt, bleibt nahezu vollständig unverändert, bei 10-stünd. Erhitzen auf 190—200° tritt quantitative Umwandlung in *Chlorbenzol* ein. Auch bei Zusatz von gepulvertem Bromkalium entsteht nur Chlorbenzol. — *m-Nitrobenzolsulfosäure* liefert mit Thionylchlorid bei 13-stünd. Erhitzen auf 180—200° in der Hauptmenge *Dichlorbenzol;* daneben entsteht eine sehr chlorreiche, stickstofffreie Sulfosäure, die bei 165—175° schm.; bei nur 9-stünd. Einw. des Thionylchlorids bilden sich nebenher bei 82—96° schm., in k. A. wl. Nadeln, die Halogen und Stickstoff, aber keinen Schwefel enthalten.

1,5-Dinitroanthrachinon gibt mit Thionylchlorid, 10 Stdn. lang auf 180—200° erhitzt, *1,5-Dichloranthrachinon* vom F. 251°. — *o-Nitroanisol* gibt bei 9-stünd. Erhitzen mit Thionylchlorid auf 180—200° der Hauptsache nach *o-Chloranisol* neben *Trichlorphenol* und *o-Chlorphenol*. Aus diesem Vers. und aus dem mit m-Nitrobenzolsulfosäure geht hervor, daß das Thionylchlorid unter Umständen direkt chlorierend wirken kann; besonders tritt dies bei der Einw. auf gewisse Naphthalinderivate hervor. Bei Einw. des Thionylchlorids auf nichtsubstituierte KW-stoffe ergab sich das wichtige Resultat, daß echte Benzolkerne (wie im Benzol, im Diphenyl oder Anthrachinon) auch bei 200° weit überschreitenden Tempp. von Thionylchlorid durchaus nicht angegriffen werden, daß aber durch die Nachbarschaft, resp. Ggw. gewisser Atome oder Atomgruppen im Molekül auch Kernwasserstoff durch Chlor substituierbar werden kann, und daß aliphatische Substanzen, sowie aliphatische Seitenketten, wozu auch die eine Hälfte des Naphthalinmoleküls gerechnet werden muß, in sehr vielen Fällen außerordentlich glatt substituiert werden. — *Naphthalin* gibt, mit Thionylchlorid 9 Stdn. auf 170—180° erhitzt, *1,4-Dichlornaphthalin*, farblose Krystalle vom F. 63—64°; dieses wurde durch Überführung in *Naphthochinon* vom F. 174°, die durch gemäßigte Oxydation mit CrO_3 in Eg. ausgeführt wurde, identifiziert. — *Azobenzol* gibt mit Thionylchlorid bei 180—200° ein nicht näher untersuchtes gelbrotes Öl und ein Gemisch fester Substanzen, das in *2,2'-Dichlorazobenzol* vom F. 134—138° und in *4,4'-Dichlorazobenzol* vom F. 182 bis 185° zerlegt wurde.

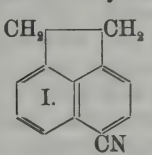
Der Ersatz von einem, zwei oder allen drei Wasserstoffatomen in methylierten, aromatischen Verbb. gelingt leicht, wenn man die Reaktionstemp. auf ungefähr 230—250° erhöht. Auf diese Weise wurden aus *Toluol*, *Benzylidenchlorid* u. *Benzotrichlorid*, aus *α-Methylanthrachinon*, *Monochlormethylanthrachinon* u. *Dichlormethylanthrachinon* erhalten. Mit einiger Vorsicht und namentlich unter Benutzung von Verdünnungsmitteln (Tetrachloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol) kann man auch die Rk. in zwei Phasen zerlegen, so z. B. aus Toluolsulfosäuren Chlortoluole erhalten. Die Rk. gibt auch eine Darstellungsmethode von sonst schwer zugänglichen Chlorbenzoesäuren. So wurden aus dem Einwirkungsprodukt von Thionylchlorid auf o- u. p-Toluolsulfochlorid durch Verkochen mit W. in fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden Chlorbenzoesäuren erhalten, und bei noch niedrigerer Temp. (200—220°) auch aus den entsprechenden Nitrotoluolen. In der Metareihe verläuft die Rk. nie ganz so glatt, was besonders in der Naphthalinreihe hervortritt. (Monatshefte f. Chemie **36**. 723—30. [1/7. 1915.] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) FÖRSTER.

A. P. N. Franchimont und **H. J. Backer**, *Spektrographische Untersuchung über die Ursache der Färbung der Acylderivate des Pikrylmethylamids durch Alkalien* (vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1914**. 641; C. **1914**. II. 1395). Nachzutragen ist folgendes: *Pikrylmethylacetamid*, aus Pikrylmethylamid mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2SO_4; kleine Platten aus A., F. 129°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 67—78. [13/7. 1915.].) SCHÖNFELD.

V. Grignard, **E. Bellet** und **Ch. Courtot**, *Einwirkung von Cyan und seinen Halogenderivaten auf die gemischten Organomagnesiumverbindungen. Neue Methode zur Synthese der Nitrile und Ketone. Neue Methode zur Einführung eines Halogens in ein organisches Molekül. I.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1911**. I. 885. 1045; **1912**. I. 1016; II. 1024; **1914**. I. 1259; II. 397; **1915**. II. 1097. Nachzutragen ist folgendes.

Einw. von gasförmigem Chlorcyan auf die aliphatischen und aromatischen Organomagnesiumverbb. Synthese von Nitrilen. *Phenyl-*

propionsäurenitril, aus Phenyläthylmagnesiumbromid und Chlorcyan, $Kp._8$ 91—92°; Ausbeute 88—90%. — Phenylmagnesiumbromid liefert in einer Ausbeute von 80% *Benzonitril*. — Aus o-, m- und p-Tolylmagnesiumbromid erhält man in analoger Weise *o-*, *m-*, bezw. *p-Toluylsäurenitril* in einer Ausbeute von 50, 60 u. 60%. — *Dimethyl-2,4-benzonitril*, aus dem Mg-Derivat des Brom-1-m-xylylen-2,4 und Chlorcyan, farblose, angenehm riechende Fl., $Kp._{16}$ 110—112°, F. 23°. — *Brom-1-m-xylylen-2,4*, erhalten nach dem Verf. von CAHEN u. DAKIN, aber ohne zu kühlen; $Kp._{13}$ 84°. — *Dimethyl-2,4-benzamid*, durch Erhitzen des Nitrils mit 20%ig. alkoh. Kalilauge, F. 179°. — *Trimethyl-2,4,6-benzonitril*, aus der Mg-Verb. des Brommesitylens und Chlorcyan, Krystalle aus Bzl., F. 55°, $Kp._{16}$ 125°, beständig gegen Alkalien, neben 15% *Chlormesitylen*, Kp. 204—206°. — *Brommesitylen*, $Kp._{21}$ 113—114°, *Trimethyl-2,4,6-benzoesäure*, Prismen aus A., F. 151°. — *Anissäurenitril* (*p-Methoxybenzonitril*), aus *Bromanisol*, $Kp._{16}$ 100°, Mg und Chlorcyan, F. 61°, *Gentisinsäurenitril* (*Dimethoxy-2,5-benzonitril*), aus *Bromdimethylhydrochinon*, $Kp._{12}$ 131°, Mg und Chlorcyan, Nadeln aus A., F. 82°, l. in A. und Eg. farblos und ohne Fluorescenz. — *Methyl-2-isopropyl-5-methoxy-4-benzonitril*, aus *Brommethylthymol*, schwach ambrafarbene Fl., $Kp._8$ 129—130°, Mg und Chlorcyan, farblose Krystalle aus Lg., F. 69 bis 70°, $Kp._{16}$ 158—160°, ll. in Ä., A., Chlf., zl. in Lg. — *Methyl-2-isopropyl-5-methoxy-4-benzamid*, aus dem Nitril und 20%ig. alkoh. Kalilauge, F. 158°, swl. in Ä. u. Lg., weit leichter l. in A. und Eg. — *Methyl-2-isopropyl-5-methoxy-4-benzoesäure*, durch Verseifen des Nitrils mittels HCl nach PINNER oder durch Behandeln der obigen Mg-Verb. mit CO_2, weiße Nadeln aus A., F. 138—139°, l. in den üblichen Lösungsmitteln, wird *Methylthymol-p-carbonsäure* genannt. Das Cu-Salz krystallisiert aus A. + Lg. in großen, blauen Krystallen, welche sich bei 190° zers., ohne zu schm. Äthylester, farblose, angenehm riechende Fl., $Kp._{13}$ 163—164°, $D.^{25}_4$ 1,032.



α-Naphthoesäurenitril, aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Chlorcyan, F. 37°. — *Acenaphthen-p-carbonsäurenitril* (I.), aus *Bromacenaphthen*, F. 52—53°, Mg u. Chlorcyan, F. 110—111°, ll. in Chlf., zl. in A., fast unl. in Lg. — *Acenaphthen-p-carbonsäure*, durch 30-stdg. Erhitzen des Nitrils mit 20%ig. alkoh. Kalilauge oder durch Einw. von CO_2 auf die obige Mg-Verb., F. 217°, offenbar identisch mit der von GATTERMANN beschriebenen Säure. (Forts. folgt.) (Ann. Chim. [9] **4**. 28—57. Juli-Aug. 1915.) DÜSTERBEHN.

Rud. Wegscheider und **Walter v. Amann**, *Über Esterverseifung durch Alkalien, insbesondere bei den Äthylestern der Phthalsäure.* (Vgl. auch folgendes Ref.) Zunächst wird die Literatur über die *Theorie der Verseifung der Ester durch Alkalien* in wss. und alkoh. Lsg. zusammengestellt und zum Teil kritisch besprochen. Für die Formulierung der Wrkg. alkoh. NaOH-Lsgg. bei kinetischen Verss. braucht man das Gleichgewicht zwischen NaOH und NaOA, wo A ein Alkyl, nicht in Betracht zu ziehen, solange das Verhältnis der Konzentrationen von W. und A. als konstant betrachtet werden darf. Einerseits kann man die Ionen OH′ und OA′, andererseits die undissoziierten Moll. NaOH u. NaOA als je einen Stoff einführen und mit einer einzigen Dissoziationskonstante der alkoh. NaOH-Lsg. rechnen.

Die *Verseifung des phthaläthylsauren Natriums* (bei 25°) durch eine Lsg. von Na in A. (mit 3,6% W.) verläuft scheinbar trimolekular. Die Konzentration hängt jedoch von der Anfangskonzentration ab. Bis zu Alkalikonzentrationen von 0,2-n. läßt sich der Reaktionsverlauf als Rk. zwischen undissoziiertem phthalsauren Na und undissoziiertem alkoh. NaOH darstellen, die in bezug auf jede der beiden Molekelarten erster Ordnung ist. Hierbei kann für die alkoh. NaOH-Lsg. das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz eingeführt u. die Dissoziationskonstante zu 0,02 gesetzt werden. Ferner ist die Dissoziationsänderung des alkoh. NaOH durch die

gel. Salze in Rechnung zu ziehen. Daher nimmt die Geschwindigkeitsgleichung verschiedene Formen an, je nachdem sich Salze aus der Lsg. ausscheiden oder nicht. Bei 25° ist (Zeit in Minuten, Konzentration in Mol./l):

$$dx/dt = 0{,}053\,([NaOH] + [NaOC_2H_5])[C_6H_4 \cdot CO_2Na \cdot CO_2C_2H_5].$$

Bei höherem Na-Gehalt kann das starke Ansteigen der in gewöhnlicher Weise bimolekular gerechneten Konstanten mit dem Alkaligehalt auch durch die genannten Annahmen nicht dargestellt werden, u. es gelingt in diesem Falle nicht, die sogen. Neutralsalzwrkg. vollständig auf Dissoziationsverhältnisse u. Reaktionsfähigkeit der undissoziierten Moleküle zurückzuführen.

Die *Verseifung des Phthalsäurediäthylesters* durch alkoh. NaOH (bei 25°) läßt sich restlos als Stufenrk. darstellen, und zwar unter Beibehaltung der für die Verseifung der Estersäure gemachten Annahmen. Das Verhältnis der wirklichen Geschwindigkeitskonstanten der ersten und zweiten Stufe weicht im allgemeinen von 2 : 1 ab, zeigt aber immerhin eine gewisse Annäherung an diesen Wert. — Der *Ausdehnungskoeffizient von wasserarmem Alkohol* wird (für die Berechnung der Mol./l bei höheren Tempp.) besprochen; der des 96,4%ig. A. kann dem des reinen gleich gesetzt werden. $D.^{15}_4$ für 96,427%ig. A. 0,80439; für 96,390%ig. A. 0,80450. (Monatshefte f. Chemie **36**. 549—610. 28/8. [29/4.*] 1915. Wien. I. Chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

Rud. Wegscheider und **Walter v. Amann**, *Kinetik der in Lösungen der Phthalsäure und ihrer Ester in weingeistigem Chlorwasserstoff auftretenden Reaktionen.* (Vgl. vorst. Ref.) Zunächst wird die Literatur über die *Theorie der Esterbildung aus Säure und Alkohol bei Gegenwart und Abwesenheit von HCl*, sowie der *Verseifung von Estern durch HCl* zusammengestellt u. zum Teil kritisch besprochen. Dabei wird dargelegt, welche Ordnung bezüglich der Säurekonzentration die *Veresterungsgeschwindigkeit* unter Voraussetzung des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes haben kann, wenn die Ionen oder die undissoziierten Moll. reagieren, und gezeigt, daß bei schwachen SS. eine Rk. zweiter Ordnung nur herauskommt, wenn die Geschwindigkeit dem Quadrat der Konzentration der undissoziierten Säuremoll. proportional ist; reagieren die Anionen der S. unter autokatalytischer Wrkg. ihrer $H^{\cdot}$-Ionen, so hat die Rk. bezüglich der gesamten Säurekonzentration nur ungefähr erste Ordnung.

Die *Geschwindigkeit der Chloräthylbildung aus HCl und Alkohol* (mit 3,6% W.) ist (bei 25 u. 60°) bei beträchtlichen HCl-Gehalten ungefähr dem Quadrat der HCl-Konzentration proportional; in Fällen, wo dies nicht ausreicht, ist noch ein der ersten Potenz dieser Konzentration proportionales Glied hinzuzufügen. Die Geschwindigkeit läßt sich nicht durch die Annahme darstellen, daß sie der Konzentration der undissoziierten HCl-Moll. proportional sei, sondern kann als durch HCl katalytisch beschleunigt betrachtet werden. Dagegen läßt die Gegenrk. keine katalytische Beschleunigung erkennen.

Bei den *Reaktionen von Phthalsäure, Phthaläthylestersäure, Phthalsäurediäthylester mit alkoholischer HCl* (Lsg. von HCl in 96,4%ig. A.) bei 25, 40, 60° kann die Änderung des HCl-Gehaltes ausschließlich auf die Rk. zwischen HCl und A. zurückgeführt werden. Eine direkte Verseifung der Ester durch HCl unter B. von Chloräthyl kommt für den Reaktionsverlauf nicht merklich in Betracht. Von den Verseifungsrkk. ist nur die Verseifung des Neutralesters durch W. merklich; die der Estersäure kann vernachlässigt werden. Die *Veresterung der Phthalsäure* kann restlos als Stufenrk. dargestellt werden. Die Konstanten der Veresterung der Phthalsäure zu Estersäure sind sehr viel größer als die der Veresterung der Estersäure zu Neutralester, aber wesentlich kleiner als die der Veresterungskonstante der

Benzoesäure. Die Phthalsäure geht praktisch vollständig in Estersäure zu einer Zeit über, wo erst ungefähr $^1/_3$ weiter zu Neutralester verestert ist. Dann schreitet die Veresterung der Estersäure bis zu einem Gleichgewicht fort, welches durch die *Verseifung des Phthalsäurediäthylesters durch Wasser* bedingt ist. Dabei bleiben etwa 10% der S. als Estersäure übrig. Dieses Gleichgewicht ist aber kein endgültiges. Indem die fortschreitende B. von Äthylchlorid aus HCl und A. den Wassergehalt vermehrt, tritt eine nicht unbeträchtliche Wiederverseifung des Neutralesters ein, bis schließlich auch das Gleichgewicht der B. von Chloräthyl erreicht ist. — Um die Berechnung der Mol./l bei höheren Tempp. ausführen zu können, wurde die *Dichte alkoholischer HCl-Lösungen* (bis 7,6% HCl) bei 0, 25, 60° bestimmt; Lsg. mit 3,603% W. u. 7,575% HCl $D.^0_4$ 0,8639, $D.^{25}_4$ 0,8449. Der *Ausdehnungskoeffizient* von A. nimmt mit steigendem HCl-Gehalt ab. (Monatshefte f. Chemie **36**. 633—717. 28/8. [29/4.*] 1915. Wien. I. Chem. Lab. der Univ.)

GROSCHUFF.

G. Karl Almström, *Die Phenylfumarsäure.* Nach ALEXANDER (LIEBIGS Ann. **258**. 76; C. **90**. II. 236) hergestelltes *Phenylmaleinsäureanhydrid* gibt bei 6-stünd. Kochen mit überschüssigem 2-n. NaOH *Phenylfumarsäure*, erhalten aus der Reaktionsmasse durch Ansäuern, Ausäthern und Verdunsten des Ä., kleine, verfilzte farblose Nadeln aus Bzl.; wl. in Bzl., sll. in W.; schmeckt stark sauer; die wss. Lsg. reduziert schnell Permanganat und rötet Lackmus; beim Verdunsten der wss. Lsg. scheidet sich die S. mit 2 Mol. Krystallwasser in durchsichtigen Nadeln ab, die infolge von Wasserabgabe unscharf zwischen 80 und 100° schmelzen; beim Schmelzen zersetzt sich die wasserfreie S. in W. und Phenylmaleinsäureanhydrid. Die Angaben von LARISCH (Journ. f. prakt. Ch. [2] **20**. 187), die vorher von ALEXANDER bezweifelt wurden, beziehen sich somit nicht auf die Phenylfumarsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2009—10. 20/11. [6/11.] 1915. Upsala. Chem. Lab. d. Univ.)

FÖRSTER.

H. W. Fosse, *Norwegisches Terpentinöl.* Das in den Cellulosefabriken als Nebenprod. gewonnene norwegische Terpentinöl enthält im ungereinigten Zustande neben Terpenen und Sesquiterpenen auch O-haltige Substanzen (Harze), sowie S-haltige Verbb., welche der Mercaptanreihe angehören. Letztere sind höchstwahrscheinlich durch das Fabrikationsverf. gebildet worden und so in das Rohöl gelangt. Die Terpene des Rohöles bestehen zum größten Teil aus d-Pinen und kleinen Mengen Sylvestren. Cadinen konnte unter den Sesquiterpenen mit Sicherheit nicht aufgefunden werden. — Das mit Hilfe von Chlorkalk gereinigte Öl erwies sich nahezu frei von S-haltigen Verbb. und besaß daher auch nicht den sehr unangenehmen Geruch des Rohöles. Ein vom Vf. untersuchtes gereinigtes Öl zeigte wider Erwarten eine stärkere Rechtsdrehung; es ist nicht unmöglich, daß bei dem Reinigungsverf. eine Umlagerung des l-Pinens in d-Pinen erfolgt ist. Auch das gereinigte Öl bestand zu 80% aus Pinen u. enthielt kleine Mengen von Silvestren und Sesquiterpenen. Kienöl konnte weder im Rohöl, noch im gereinigten Öl nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **25**. 303—13. [30/7. 1914.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

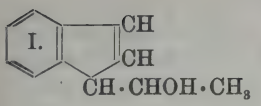
Schimmel & Co., *Ätherische Öle. Eucalyptolbest.* Das von TURNER und HOLMES (Perfum. Record **6**. 20) vorgeschlagene Arsensäurebestimmungsverf. ist nachgeprüft; angestellte Verss. haben ergeben, daß die Anwendung von PAe. bei diesem Verf. nicht vorteilhaft ist. Sind neben *Eucalyptol* alkoh. Bestandteile vorhanden, so versagt die Methode völlig. Wiederholungen der von der Firma ausgearbeiteten Resorcinmethode ergaben stets gute Resultate, alkoh. Bestandteile werden durch Acetylieren bestimmt. — *Ivaöl.* In Ergänzung früherer Mitteilungen

(Geschäftsbericht April **1912**. 73; C. **1912**. I. 1715) sind folgende Konstanten festgestellt: $D.^{15}$ 0,9339, n_D^{20} = 1,47632, SZ. 5,6, EZ. 24,3, AZ. 86,8; 1 Vol. in 0,8 Vol. 80%ig. Sprit l., bei mehr Alkoholzusatz tritt Paraffinabscheidung ein. Die ursprünglich blaugrüne Farbe geht allmählich in Olivgrün über. — *Vanillin.* Die von SACHER (Deutsche Parf.-Ztg. **1**. 187; C. **1915**. II. 1027) angegebene Methode, die Reinheit des Vanillins durch Titration mit $^1/_{10}$-n. KOH auf Zehntelprozente genau zu bestimmen, konnte nicht bestätigt werden. — Grobe Verfälschungen von Wurmsamenöl seien noch erwähnt. (Geschäftsbericht Oktober 1915. Miltitz bei Leipzig.)
STEINHORST.

Paul Gödrich, *Beiträge zur Chemie der Asphalte mit besonderer Berücksichtigung ihrer photochemischen Eigenschaften.* Vf. untersuchte Asphalt (von der Insel Brazza in Dalmatien, aus Trinidad, Seyssel, Bastennes, Kuba-Jatibonico) in rohem u. mit S_2Cl_2 sulfuriertem Zustand analytisch (Best. von H u. S), bestimmte die Jodzahl, die Einw. von Sauerstoff (in Form von Benzoylsuperoxyd) und die Lichtempfindlichkeit in weißem und in monochromatischem (blau, grün, gelb, rot, ultraviolett) Licht, und untersuchte die Absorptionsspektra von Lsgg. in Chlf. Bei der Sulfierung mit S_2Cl_2 tritt Addition und Substitution nebeneinander auf; doch überwiegt die Substitution. Der Asphalt besitzt überwiegend gesättigte Bindungen. Der Asphalt enthält einen unsulfierbaren Bestandteil mit geringem Schwefelgehalt und mit höherer Jodzahl als das Ausgangsprod. Beim Unlöslichwerden infolge Belichtung wirkt der Sauerstoff anscheinend nur katalytisch. Durch die Sulfierung wird die Lichtempfindlichkeit erhöht; bei verschiedenen Asphaltsorten ist sie nicht dem Schwefelgehalt proportional. Lsgg. von natürlichem Asphalt zeigen im Spektroskop Absorptionsbänder im Blau und Gelb, Lsgg. von sulfurierten dagegen nicht. In monochromatischem Licht wirkt zunächst Blau, dann Gelb, später Grün, zuletzt Rot ein; auch ultraviolettes Licht beeinflußt den Asphalt. Vermöge seiner natürlichen Lichtempfindlichkeit kann der rohe Kuba-Jatibonicoasphalt als vollwertiger Ersatz für den syrischen Asphalt gelten. (Monatshefte f. Chemie **36**. 535—48. 28/8. [24/4.*] 1915.)
GROSCHUFF.

F. Kehrmann, *Nachträge zu den Arbeiten: „Über Oxoniumbasen, welche den Charakter von Alkalien besitzen", und: „Über die Jodide des Methylphenazonium".* Für das von KEHRMANN u. BOHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 3052; C. **1915**. I. 46) beschriebene *Trimethylfluoresceinbicarbonat* wird die Analyse nachgetragen. — Daß die von KEHRMANN und DANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 279; C. **1914**. I. 795) vertretene Auffassung des grünen *Perjodids des Methylphenazoniums* als eines halbchinoiden Perjodids richtig ist, ergibt sich daraus, daß es aus dem halbchinoiden grünen Methylphenazoniumjodid u. Jod in sd. alkoh. Lsg. erhalten wird. Es krystallisiert aus A. in dunkelgrünen Nadeln von der Zus. $C_{26}H_{24}N_4J_4 + C_2H_6O$. Der Vf. wendet sich gegen die von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1338; C. **1915**. I. 793) ausgesprochene Existenz chromoisomerer Acridinsalze. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1931—33. 20/11. [16/10.] 1915. Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.)
SCHMIDT.

Ch. Courtot, *Untersuchungen in der Reihe der Fulvene.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1911**. I. 885; II. 148; **1912**. I. 1016; **1914**. II. 397; **1915**. II. 406. 407.) Nachzutragen ist folgendes: I. Derivate des Cyclopentadiens und Indens. *α-Indenol*, $Kp._{10}$ 113—115°. — II. Benzofulvanole. *Methylbenzofulvanol*, $C_{11}H_{12}O$ (I.), aus Indenmagnesiumbromid und Acetaldehyd in Ggw. von Ä. bei einer 15° nicht übersteigenden Temp., farblose, stark lichtbrechende Fl. von fadem Geruch, $Kp._{12}$ 133—134°, $Kp._{19}$ 145—146°, krystallisiert aus Lg., F. 59°, beständig in äth. Lsg. gegen HCl-Gas. Auch das *Benzofulvanol*



gibt mit HCl kein Additionsprd. Formiat, $C_{19}H_{12}O$, farblose, bei —20° nicht erstarrende Fl. von eigenartigem Geruch, $Kp._{19}$ 142—143°, erhalten durch 1/4-stünd. Erhitzen gleicher Teile Methylbenzofulvanol u. Ameisensäure auf dem Wasserbade. — *Äthylbenzofulvanol*, $C_{18}H_{14}O$, aus Propylaldehyd und Indenmagnesiumbromid in Ggw. von Ä., farblose Fl., $Kp._{15}$ 147—148°, $Kp._{19}$ 152—153°, beständig gegen HCl-Gas. Das Formiat läßt sich wegen der Nähe seines Kp. und desjenigen des Carbinols von dem letzteren nicht völlig trennen. — Das aus Indenmagnesiumbromid u. Benzaldehyd in Ggw. von Ä. entstehende *Phenylbenzofulvanol*, $C_{16}H_{14}O$, gelbe, dickliche Fl., $Kp._{10}$ 199 bis 200°, unter teilweisem Zerfall in Inden und Benzaldehyd ist ein Gemisch aus etwa 80% dieses Carbinols mit etwa 20% Phenylbenzofulven. Beständig gegen HCl-Gas. — *p-Methoxyphenylbenzofulvanol*, $C_{17}H_{16}O_2$, aus Anisaldehyd und Indenmagnesiumbromid in Ggw. von Ä., farblose, sich allmählich infolge eintretender Dehydratation gelb färbende Prismen aus Ä., F. 124°. Wird in sd. methylalkoh. Lsg. durch wenig konz. HCl, ebenso durch Ameisensäure oberhalb 70° völlig in den entsprechenden KW-stoff verwandelt. — *Methylendioxyd-3,4-phenylbenzofulvanol*, $C_{17}H_{14}O_3$, aus Piperonal u. Indenmagnesiumbromid, farblose Krystalle aus Ä. und Lg., F. 88—89°, färbt sich allmählich gelb. Wird in äth. Lsg. bei 0° durch HCl-Gas in den Chlorwasserstoffester, $C_{17}H_{13}O_2Cl$, farblose Täfelchen aus Ä. + Lg., F. 114—115°, verwandelt. — *o-Oxyphenylbenzofulvanol*, $C_{16}H_{14}O_2$, aus 1/2 Mol. Salicylaldehyd und 1 Mol. Indenmagnesiumbromid in äth. Lsg., farblose, sich bald gelb färbende Krystallkörner aus Bzl., F. 128°. Verharzt bei der Einw. von HCl oder Ameisensäure. — p-Oxybenzaldehyd und p-Dimethylaminobenzaldehyd liefern bei der Einwirkung von Indenmagnesiumbromid ausschließlich den entsprechenden KW-stoff.

Dimethylbenzofulvanol, $C_{12}H_{14}O$, aus Aceton u. Indenmagnesiumbromid in äth. Lsg., farblose Fl., $Kp._8$ 124—126°, $Kp._{16}$ 136—138°, $D._4^{25}$ 1,0462, $n_D^{25} = 1{,}56339$, Mol.-Refr. 54,05, ber. 52,873, $n_D^{25} = 1{,}50343$ (in Bzl., p — 10,207), Mol.-Refr. 54,62. Wird durch Phenylisocyanat, Naphthylisocyanat, 70° h. Ameisensäure u. wss. HCl in Dimethylbenzofulven verwandelt. Wird die äth. Lsg. bei 0° mit HCl-Gas gesättigt und die Reaktionsfl. mit Pyridin behandelt, so erhält man das *γ-Dimethylbenzofulvanol*, F. 82°, $n_D^{25} = 1{,}50343$ (in Bzl., p — 10,412), Mol.Refr. 54,244. — Die durch Oxydation des α-Isomeren mittels $KMnO_4$ entstehende *Lactonsäure*, $C_{12}H_{12}O_4$, F. 225° unter Zers., krystallisiert aus verd. A. in farblosen, anscheinend monoklinen, hexagonalen (MINGUIN) Täfelchen. — *Diäthylbenzofulvanol*, $C_{14}H_{18}O$, aus Diäthylketon und Indenmagnesiumbromid, dickliche, schwach grünlichgelb gefärbte Fl., $Kp._{14}$ 154—156°. — *Methylphenylbenzofulvanol*, $C_{17}H_{16}O$, aus Acetophenon und Indenmagnesiumbromid, dickliche, goldgelbe Fl., $Kp._8$ 187—189° (unter teilweisem Zerfall in Inden und Acetophenon). Durch Sättigen der äth. Lsg. bei 0° mit HCl-Gas erhält man den Chlorwasserstoffester, $C_{17}H_{15}Cl$, farblose, sich allmählich gelb färbende Nadeln aus Ä., F. 104—105°. — *Äthylphenylbenzofulvanol*, $C_{18}H_{18}O$, auß Äthylphenylketon und Indenmagnesiumbromid, farblose Prismen aus Lg., F. 64—65°. — *Diphenylbenzofulvanol*, $C_{23}H_{18}O$, aus Benzophenon und Indenmagnesiumbromid, F. 131—132° (l. c.). Verharzt bei der Acetylierung, geht in alkoh. Lsg. unter dem Einfluß von etwas konz. HCl oder bei der Einw. von Ameisensäure in das Diphenylbenzofulven über. — *Diphenylenbenzofulvanol*, $C_{23}H_{16}O$, aus Fluorenon und Indenmagnesiumbromid, F. 151° (l. c.). Bildet bei der Einw. von konz. HCl auf die sd. methylalkoh. Lsg. den Methyläther, $C_{24}H_{18}O$, farblose Nadeln aus Holzgeist, F. 116°; Dibromid, $C_{23}H_{18}OBr_2$, farblose Nadeln, F. 149°. Gegen HCl-Gas ist das Diphenylenbenzofulvanol beständig. Ameisensäure bewirkt sowohl in der Kälte, wie auch bei 70° die B. eines rötlichen, in den üblichen

Lösungsmitteln unl., oberhalb 300° schm. Pulvers. — Tetramethyldiaminobenzophenon reagiert mit Indenmagnesiumbromid erst bei 100° unter B. des korrespondierenden Benzofulvens. (Forts. folgt.) (Ann. Chim. [9] **4**. 58—136. Juli—August 1915.) DÜSTERBEHN.

E. von Meyer, *Über Abkömmlinge des o-Aminophenols und des α-Amino-β-naphthols.* Es werden Abkömmlinge der Carbonylderivate vom *o-Aminophenol*, *o-Amino-β-naphthol* und solche von den *„Orthoformen“*, *den isomeren Carbonsäureestern des o-Aminophenols*, beschrieben. Die Hauptrkk. betreffen die B. von heterocyclischen Verbb., Abkömmlingen des Benzoxazols, bezw. des Benzoxazolons. Die mittels Carbonylchlorid gewonnenen Verbb. können tautomer reagieren, z. B. das sogen. Carbonyl-o-aminophenol nach den Formeln I. und II. Die mit SS., deren Anhydriden oder Chloriden aus den Orthoformen (α- und β-) erhaltenen heterocyclische Verbb. sind eindeutige Abkömmlinge des Benzoxazols.

1. *Carbonyl-o-aminophenol und Abkömmlinge.* (Bearbeitet von **H. Sahland**.) *Carbonyl-o-aminophenol*, erhalten durch Behandlung einer Lsg. vom *o-Aminophenol* in Pyridin mit *Phosgen*, wobei sich die Lsg. stark erwärmt, in einer Ausbeute von 82%; rötlichweiße Nadeln vom F. 137°; bei Ausführung der Rk. mit Unterbrechungen und ohne Erwärmen wurde eine Substanz erhalten, die nach längerem Stehen oder durch Überschmelzen unter Verlust von 1 Mol. W. in Carbonyl-o-aminophenol überging; wahrscheinlich liegt *o-Aminophenolcarbonsäure* vor. — *Benzoylcarbonylaminophenol* (III.), erhalten durch Wechselwrkg. mit Benzoylchlorid in Pyridinlsg., Krystalle vom F. 165°. — *Carboxäthylcarbonylaminophenol*, erhalten durch allmähliches Eintragen von Chlorkohlensäureester in die abgekühlte Lsg. von Carbonylaminophenol in Natronlauge unter gutem Schütteln; silberweiße Blättchen vom F. 78° aus A. — *Phenylcarbaminocarbonylaminophenol*, durch gelindes Erhitzen äquimolekularer Mengen Carbanil und Carbonylaminophenol in trockenem Bzl.; weiße Nadeln vom F. 125°. — *Nitroderivat des Carbonylaminophenols* (IV.), bildet sich durch Einw. von Salpetersäure oder salpetriger S.; gelbe Nädelchen vom F. 242°.

2. *Carbonyl-α-amino-β-naphthol und Abkömmlinge.* (Bearbeitet von **H. Sahland**.) *Carbonyl-α-amino-β-naphthol* (V.), B. durch Behandeln einer Pyridinlsg. von *α-Amino-β-naphthol* mit *Phosgen*, kleine, derbe Prismen vom F. 206°, durch Ausfällen der mit Tierkohle entfärbten alkoh. Lsg. mit h. W.; ziemlich ll. in den gebräuchlichen organ. Mitteln; wl. in Alkalien, unl. in SS.; wird durch starkes Erhitzen mit konz. HCl (bei 150°) in CO_2 und *Aminonaphthol* gespalten. — *Methylcarbonylaminonaphthol* (VI.), B. durch Erhitzen der alkoh. Lsg. von äquivalenten Mengen Carbonylaminonaphthol und Ätzkali mit einem Überschuß von Jodmethyl; rötlichweiße Nadeln vom F. 184° aus A.; wl. in Chlf. u. Bzl.; ebenso wie die folgenden Derivate, in denen das Wasserstoffatom der Iminogruppe ersetzt ist, unl. in Alkalien. — *Äthylcarbonylaminonaphthol*, analog mit Jodäthyl erhalten; feine Nadeln vom F. 141°. — *Acetylcarbonylaminonaphthol*, erhalten mit sd. Essigsäureanhydrid; schwach rötlich gefärbte Nadeln vom F. 121°. — *Benzoylcarbonylaminonaphthol*, erhalten durch allmähliches Eintragen von Carbonylaminonaphthol und Benzoylchlorid in Pyridin; weiße Nadeln vom F. 256°.

Phenylcarbamino-α-amino-β-naphthol (VII.), gebildet bei Einw. von *Anilin* auf *Carbonylaminonaphthol* bei 250° unter Aufspaltung des Oxazolringes; Nadeln vom F. 229° aus A.; ll. in Alkalien. — Bei Einw. von Anilin auf Carbonylaminophenol bildet sich unter Wasseraustritt ein in Alkalien unl. Produkt von der Formel $C_{13}H_{10}NO_2$, wahrscheinlich das Anil. — Bei Einw. von Chlor auf Carbonylaminonaphthol in der Kälte bildet sich in Eg.-Lsg. das α-Monochlorderivat, in Chlf. das β-Derivat; durch längere Einw. von Chlor auf die h. Eg.-Lsg. wird *Dichlor-β-*

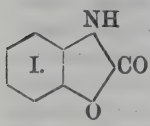
naphthochinon, $C_{10}H_4O_2Cl_2$, gebildet. — *α-Chlorcarbonylaminonaphthol* (VIII.), bläulichweiße Krystallmasse vom F. 310° aus A. — *β-Chlorcarbonylaminonaphthol*, gelbliche Krystalle von sehr hohem F. — *Dichlorcarbonylaminonaphthol*, erhalten durch starkes Erhitzen von PCl_5 mit Carbonylaminonaphthol; rötlichweißes, sehr hochschm. Prod. — *Tetrachloracetylcarbonylaminonaphthol* (IX.?), erhalten durch Behandeln einer h. Eg.-Lsg. des Carbonylaminonaphthols mit Chlor; gelbliches, krystallinisches Prod. vom F. 75°; niedriger F. u. Schwerlöslichkeit in allen organischen Mitteln deuten darauf hin, daß Substitution durch Chlor nicht nur im Kern erfolgt ist; beim Erhitzen der Verb. mit verd. NaOH werden nahezu $^3/_4$ des Chlors herausgenommen. — *Monobromcarbonylaminonaphthol*, durch Einw. von Brom in k. Eg. erhalten, gelbliche Nadeln, die sich bei 250° zu zers. beginnen; fast unl. in Bzl. und Chlf. — *Dibromcarbonylaminonaphthol*, durch Erhitzen von Carbonylaminonaphthol mit überschüss. Brom in Eg.; gelbliche Nadeln vom F. 300° aus A. — *Mononitrocarbonylaminonaphthol* (X.), erhalten durch Einw. von starker HNO_3 auf Carbonylaminonaphthol oder durch langes Einleiten von salpetriger S. in die h. Lsg.; gelbliche Nadeln aus A.; beginnen bei 270° sich zu zers.; schm. erst bei 300°. — Bei langsamer Einw. von $NaNO_2$ auf eine gekühlte Lsg. von Carbonylaminonaphthol entsteht eine Verb., die nach ihrem Verhalten als Nitrosoderivat angesehen werden kann; gelblichbraune Krystallmasse; beginnt bei 170° sich zu zers.; schm. bei 194°; gibt mit Phenol u. H_2SO_4 violette Färbung; durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Ammoniak entsteht Carbonylaminonaphthol.

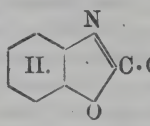
Über das Verhalten von Säuren, bezw. Säurechloriden zu den isomeren o-Aminophenolcarbonsäureestern. (Bearbeitet von **P. Rassfeld**.) Zur Unters. wurden herangezogen *1-Amino-2-oxybenzol.4-carbonsäuremethylester* (*α-Orthoform*) und *1-Amino-2-oxybenzol-5-carbonsäuremethylester* (*β-Orthoform*). Vorwiegend wurden die durch SS. aus diesen beiden in erster Linie gebildeten Salze und die daraus durch Wasserabspaltung hervorgehenden Verbb. untersucht. Es zeigte sich, daß die *β*-Orthoform stärkere basische Eigenschaften besitzt, als die *α*-Verb. Durch Vermischen von *α-Orthoform* mit *Ameisensäure* tritt Lsg. unter B. des höchst unbeständigen Salzes ohne merkliche Erwärmung ein; beim Stehen im Vakuum oder schneller beim Erhitzen scheidet sich *Formyl-α-orthoform* (XI.) aus; weiße, vierseitige Blättchen vom F. 225° aus h. A.; verliert beim Erhitzen auf etwa 240° 1 Mol. W. unter B. von *Benzoxazol-4-carbonsäuremethyl* (XII.), das auch durch Erhitzen des Formylderivates mit Chlorzink auf etwa 140° gebildet wird; gelbe Nädelchen vom F. 99°. — *Ameisensäure* und *β-Orthoform* vereinigen sich unter starker Wärmeentw. zu einem festen Salz, breite Nadeln vom F. 110—112°, das durch w. W. vollständig gespalten wird; beim Stehen des Salzes im Vakuum über H_2SO_4 bildet sich allmählich *Formyl-β-orthoform*, $C_6H_3 \cdot {}^1NH(COH) \cdot {}^2OH \cdot {}^5COOCH_3$, das leicht auch durch Erhitzen von *β*-Orthoform mit Ameisensäure erhalten wird; weiße, seidenglänzende Nadeln vom F. 222°; gibt durch Dest. im Vakuum *Benzoxazol-5-carbonsäuremethyl* (XIII.); Nadeln vom F. 107° aus h. Bzl.; bildet bei längerer Behandlung mit A. die Formylverb. zurück.

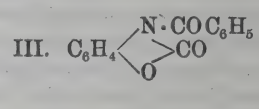
Essigsäure bildet entsprechend nur mit *β*-Orthoform ein Salz, Nadeln vom F. 127° aus Eg., das durch starken A. leicht hydrolysiert wird. — *Acetyl-α-orthoform*, $C_6H_3{}^1(NH \cdot COCH_3) \cdot {}^2OH \cdot {}^4COOCH_3$, erhalten durch allmähliche Einw. von Acetylchlorid auf *α*-Orthoform in Bzl.; weiße Nadeln vom F. 188°; ll. in A., wl. in Bzl.; gibt beim Erhitzen mit Chlorzink auf 160° *Methylbenzoxazol-4-carbonsäuremethyl* (XIV.), feine Nadeln vom F. 103—104°. — *Acetyl-β-orthoform*, $C_6H_3({}^1NHCO \cdot CH_3) \cdot {}^2OH \cdot {}^5COOCH_3$, wird zweckmäßig aus *β*-Orthoform u. Acetylchlorid in Pyridinlsg. gewonnen. — *Methylbenzoxazol-5-carbonsäuremethyl* (XV.), erhalten durch langes Erhitzen von *β*-Orthoform mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid bei 140—150° bis zum Verdampfen des letzteren; lange, seidenglänzende Nadeln vom

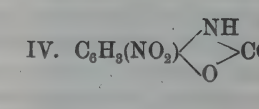
F. 66° aus A.; gibt bei längerem Kochen mit A. Acetyl-β-orthoform. Alle Acidylderivate geben mit $FeCl_3$ tiefe Färbungen, die bei den Benzoxazolderivaten fehlen.

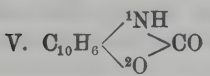
Beide Orthoformen bilden mit wss. *Oxalsäure* ziemlich beständige Salze, die auf 1 Mol. der S. 2 Mol. Base enthalten. Durch anhaltendes Kochen ihrer wss. Lsgg. scheinen die Salze unter Austritt von W. in dieselben Oxalylverbb. überzugehen, die mittels Oxalester aus beiden Orthoformen darstellbar sind. Beim Vermischen von 2 Mol. α-Orthoform mit 1 Mol. Oxalester bildet sich eine Additionsverb.; kleine Nadeln vom F. 112°, die beim Erhitzen auf 100—110° im Wasserstoffstrom den angelagerten Oxalester völlig verlieren. Durch mehrstündiges Erhitzen dieser Additionsverbindung mit überschüssigem Oxalester bildet sich *Oxalyl-bis-α-orthoform*, $\begin{matrix}CO—{}^1NH\cdot C_6H_3\cdot{}^2OH\cdot{}^4COOCH_3\\ |\\ CO—{}^1NH\cdot C_6H_3\cdot{}^2OH\cdot{}^4COOCH_3\end{matrix}$, hellgelbe Krystalle aus Pyridin; diese sehr beständige Verb. bildet Acidylderivate u. gelbe Salze. Ammoniumsalz, 2 Mol. locker gebundenen Ammoniaks enthaltend, $C_{18}H_{16}O_8N_2(NH_3)_2$, durch Schütteln mit alkoh. Ammoniak; gelbes Pulver. — *Diacetyloxalyl-bis-α-orthoform*, an Stelle der zwei Hydroxylwasserstoffe zweimal Acetyl enthaltend, durch Einw. von Essigsäureanhydrid in der Hitze; feine Nadelsterne vom F. 171° aus einem Gemisch von Bzl. und Eg. — *Dibenzoyloxalyl-bis-α-orthoform;* kleine, bei 231° schm. Nadeln aus Pyridin. — *Oxalyl-bis-β-orthoform* scheidet sich bei langem Kochen der wss. Lsg. des durch Wechselwrkg. von β-Orthoform und Oxalsäure gebildeten Salzes aus; weiße Nadeln vom F. 312—313° aus Pyridin; es bildet sich auch durch Erhitzen von β-Orthoform mit Oxalester.

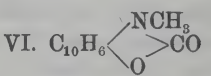


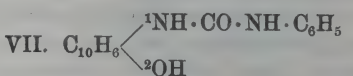


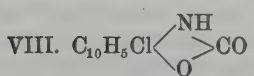


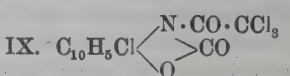


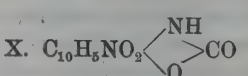


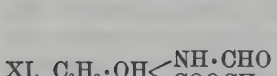


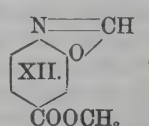


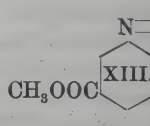


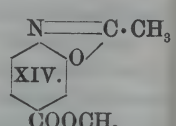


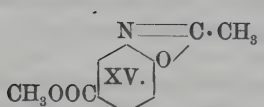


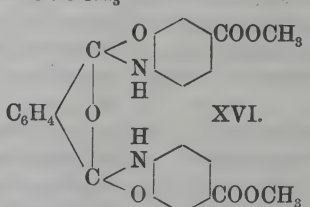


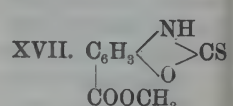


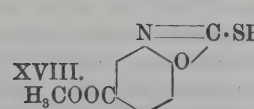


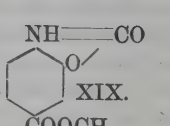


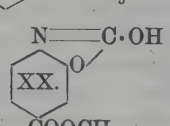


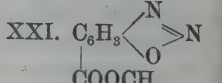












1 Mol. *Phthalsäureanhydrid* vereinigt sich mit 2 Mol. *α-Orthoform* unter Aus-

tritt von 2 Mol. W. und B. von *Phthalo-bis-α-orthoform*, dem wahrscheinlich die Konstitution der Formel XVI. zukommt; kurze Prismen vom F. 229°: gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. keine Färbung; l. in Alkalien. — *β-Orthoform* gibt mit *Schwefelkohlenstoff* in alkoh. Lsg. bei 160—170° in der Hauptsache *Thiocarbonyl-β-orthoform* (XVII.), das nach seiner Löslichkeit in Alkalien als tautomeres *Thiolbenzoxazol-5-carbonsäuremethyl* (XVIII.) aufzufassen ist. Mit *α-Orthoform* bildet CS_2 nur kleine Mengen der isomeren Thioverb. — *Carbonyl-α-orthoform* oder *Benzoxazolon-4-carbonsäuremethyl* (XIX.) wurde nach dem Verf. von Einhorn und Ruppert (Liebigs Ann. **325**. 324; C. **1903**. I. 769) durch Vermischen der stark gekühlten Lsg. von α-Orthoform in verd. NaOH mit einer Lsg. von Phosgen in Toluol erhalten. Seine Konstitution kann auch durch die tautomere Formel (XX.) ausgedrückt werden; stark glänzende Blättchen vom F. 228°; l. in Alkalien; liefert in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat ein Methylderivat, Nadeln vom F. 168°; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die entsprechende Acetylverb.; weiße Blättchen vom F. 170°. Durch Versetzen der ausgekühlten Lsgg. von α- und β-*Orthoform* mit Natriumnitrit entstehen die zu erwartenden *Diazoanhydride* (XXI.) als gelbe Fällungen. Beide Verbb. lassen sich mit Phenolen leicht zu Farbstoffen kuppeln. Das α-Diazoanhydrid verpufft bei etwa 70°; die β-Verb. zers. sich gegen 117° und verpufft schwächer. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **92**. 255—71. 5/11. 1915. Dresden Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) Förster.

J. Doliński und **K. Dziewoński**, *Über eine neue Umwandlung des Acenaphthylens und Synthese des Biacenaphthylidens, eines neuen gelben Kohlenwasserstoffs.* Das *Acenaphthylen*, $C_{12}H_8$, zeigt bei der Behandlung mit Mineralsäuren, besonders Schwefelsäure und Halogenwasserstoffen, eine energische Polymerisation, jedoch anderer Art als die, welche die Licht- und Wärmewrkg. ausüben. Die Lsg. des KW-stoffes oder seines Pikrats in Eg. scheidet nach Zusatz einiger Tropfen S. in der Kälte, bei schwachem Erwärmen nach kurzer Zeit eine schwefelgelbe, harzige M. aus, die durch Bzl. in *2 Bestandteile* zerlegt wird, eine in goldgelben Tafeln krystallisierende wl. Substanz vom F. 277° und einen gelben, amorphen, in Bzl. sll. Körper vom F. 185—190°. Der erste kryst. Bestandteil erwies sich als ein KW-stoff der empirischen Formel $C_{24}H_{16}$, also als ein Isomeres der durch Lichtwrkg. aus dem Acenaphthylen erhaltenen Polymeren (vgl. Dziewoński, Rapalski, Paschalski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2491; **46**. 1986; **47**. 2680; C. **1912**. II. 1456; **1913**. II. 437; **1914**. II. 1319), von denen er sich in seinen Eigenschaften vielfach unterscheidet. Die gelbe Farbe, das starke Fluorescenzvermögen und sein labiler Charakter deuten auf eine ungesättigte Verb. Der KW-stoff gibt auf dem Oxydationswege fast quantitativ Naphthalsäure, bei der Reduktion liefert er eine Verb. der empirischen Formel $C_{24}H_{18}$, die sich als mit dem *7,7-Biacenaphthyl* identisch erwies.

In Anbetracht seines fluorogenen und chromogenen Charakters muß man im KW-stoff $C_{24}H_{16}$ die Existenz einer ungesättigten Atomgruppierung, also mindestens einer Äthylengruppe zwischen zwei Naphthalinkernen seines Molekelkomplexes vermuten. Mit diesen Erwägungen stehen nur zwei Strukturformeln im Einklang, u. zwar die eines *Biacenaphthylidens* [*7,7-Dinaphthylenbutens* (I.)] und die eines *7-Acenaphthyl-7-acenaphthylens* (II.). Aus dem quantitativen Abbau des KW-stoffs zum Naphthalsäureanhydrid folgt, daß die in dem Molekül des KW-stoffs enthaltenen 2 Naphthalinkerne in der peri-Stellung durch je 2 Kohlenstoffatome in derselben Weise wie im Acenaphthen verbunden sind. Da nun andererseits seine Reduktion unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen und B. des Biacenaphthyls erfolgt, muß auf die Existenz einer Äthylenbindung in der die Naphthalinkerne verbindenden Seitengruppe geschlossen werden. Demnach liegt *7,7-Biacenaphthyliden* vor.

Die Annahme der Formel I. für den gebildeten KW-stoff gestattet zugleich, die

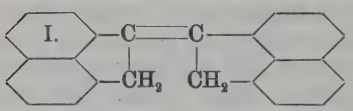
katalytische Bildungsweise gut und ungezwungen zu erklären. Als erste Phase wird eine Addition des Säuremoleküls, z. B. HCl, an das Acenaphthylen angenommen (Gleichung III.), als zweite Phase eine Spaltung des im ersten Stadium gebildeten Additionsprod. in 2 Säuremoleküle unter gleichzeitigem Zusammenschluß der zwei in Freiheit gesetzten Acenaphthylidenreste (Gleichung IV.).

Der ungesättigte Charakter des KW-stoffes kommt bei der Bromierung sichtlich nicht zur Geltung, eine Erscheinung, die ebenso wie die Fluorescenz des Biacenaphthylidens mit der Labilität einiger Wasserstoffatome seines Molekularkomplexes in Zusammenhang stehen dürfte. Bei Einw. von Brom auf das in CS_2 oder Chlf. gelöste Biacenaphthyliden, besonders in der Wärme, bilden sich unter reichlicher Entw. von HBr zwei gelbe, isomere Dibromide von der Formel $C_{24}H_{14}Br_2$. Das eine sehr unbeständige und swl. Dibromid, das sich fast quantitativ zu Naphthalsäure oxydieren läßt, stellt ein in den Methenseitengruppen substituiertes Dibromderivat, das *8,8-Dibrombiacenaphthyliden* (V.) vor, dem anderen, das bei der Oxydation in die *α-Bromnaphthalsäure* gespalten wird, kommt die Formel eines *α,α'-Dibrombiacenaphthylidens* (VI.) zu. Die Substitution in der Seitengruppe findet hauptsächlich bei Bromierung in der Wärme statt, die Substitution in den Naphthylenkernen tritt dagegen zumeist in der Kälte und in sehr verd. Lsg. ein. Bei Behandlung des Biacenaphthylidens mit konz. HNO_3, bildet sich ein carminrotes Nitrierungsprod., das durch Oxydation zur *α-Nitronaphthalsäure* als das *α,α'-Dinitrobiacenaphthyliden* (VII.) charakterisiert wurde.

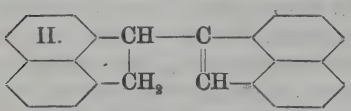
Das Biacenaphthyliden stellt die Muttersubstanz einiger von Graebe und Gfeller (Liebigs Ann. **276**. I; C. **93**) erhaltenen, bimolekularen Abkömmlinge des Acenaphthens dar, besonders des Biacenaphthylendions und des Biacenaphthylenons dar.

Der als Begleitstoff des Biacenaphthylidens bei dessen B. aus Acenaphthylen erhaltene gelbe, amorphe, in Bzl. und Chlf. sll. Körper vom F. 185—190° ist ebenfalls ein Acenaphthylenpolymeres, und zwar scheint sein Molekül eine mindestens *fünffache Agglomeration des Acenaphthylenmoleküls* ($(C_{12}H_8)_5$ *oder* $C_{60}H_{40}$ zu sein. Wegen gewisser Ähnlichkeit mit dem farblosen Polyacenaphthylen vom F. 340 bis 350° (vgl. Dziewoński, Leyko, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1679; C. **1914**. II. 237) wird der neue KW-stoff als *Allopolyacenaphthylen* bezeichnet. Seine glatte und quantitative Oxydation zu Naphthalsäure läßt auf eine Verkettung der Acenaphthylenmolekel mittels der seitlichen Kohlenstoffatome schließen.

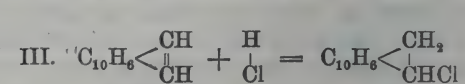
I.



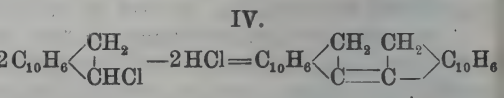
II.



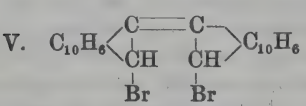
III.



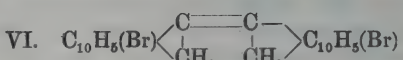
IV.



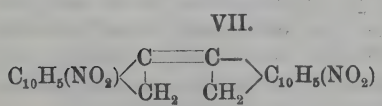
V.



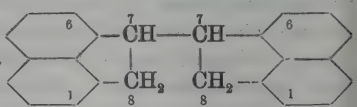
VI.



VII.



VIII.



Experimenteller Teil. *7,7-Biacenaphthyliden* (*Dinaphthylenbuten*) $C_{24}H_{16}$ (I.),

erhalten durch Versetzen einer h. Lsg. von 50 g *Acenaphthylen* in 500 g Eg. mit etwa 80 g in Eg. gel. Pikrinsäure, Zugabe von 5 ccm konz. Salzsäure unter fleißigem Umrühren und weiterem etwa 10-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade, mit nachfolgender Zerlegung des gebildeten Pikrats durch Ammoniak, in einer Ausbeute von 37—40% der angewandten Acenaphthylenmenge; goldgelbe, glänzende, monokline Blätter oder Tafeln von rektangulärem Umriß, die nach einer Richtung verlängert sind; sie sind sehr stark lichtbrechend und zeigen kräftige Doppelbrechung und deutlichen Dichroismus: α' strohgelb, c' schwach grünlichgelb; optische Achsenebene ‖ der längeren Kante; F. 277° (korr.); swl. in den meisten organ. Lösungsmitteln, wie Lg., Ä., A. usw., etwas leichter l. in sd. CS_2 und Bzl., am leichtesten l. in höhersd. aromatischen KW-stoffen und Nitrobenzol; l. in k., konz. H_2SO_4 mit grünlichblauer Farbe. Die ersten Teile der Substanz lösen sich in k., konz. H_2SO_4 mit grünlichblauer Farbe; bei weiterem Zusatz von konz. H_2SO_4 schlägt die Farbe in durchgehendem Licht in reines Indigoblau um, in reflektiertem Licht erscheint sie dagegen rot; bei vollständiger Lsg. kehrt die ursprüngliche grünlichblaue Färbung zurück. Die Lsgg. des Biacenaphthylidens fluorescieren intensiv violettblau, was erst bei sehr starker Verd. (z. B. in etwa 0,001 25%ig. Bzl.-Lsg.) intensiv sichtbar wird. Intensität und Nuance der Fluorescenz erinnern an diejenige des Fluorocyclens; sie erlischt beim Aussetzen der verd. Lsgg. an starkes Sonnenlicht, indem gleichzeitig Farbenumschlag von Hellgelb in Orange eintritt. Die darin sich kundgebende Unbeständigkeit des KW-stoffes beruht indessen auf durch Belichten begünstigter Oxydation in Ggw. von Luftsauerstoff; in trockenem Zustande oder in verd. Lsg. im Dunkeln aufbewahrt, bleibt der KW-stoff unverändert. Pikrat, $C_{24}H_{16} \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$; dunkelrote, bei 216—217° schm. Nadeln; zeichnen sich durch schwere Löslichkeit und Unbeständigkeit bei erhöhter Temp. aus.

Biacenaphthyliden gibt bei Oxydation mit Natriumbichromat in h. Eg.-Lsg. *Naphthalsäureanhydrid*; bei der Reduktion des Biacenaphthylidens, die durch 8-stdg. Erhitzen von 2 g KW-stoff mit 1,5 ccm Jodwasserstoff (D. 1,5) und 0,5 g rotem Phosphor in geschlossenem Rohr ausgeführt wurde, wurde 7,7-*Biacenaphthyl* (*n. Dinaphthylenbutan*), $C_{24}H_{18}$ (VII.) erhalten.

8,8-Dibrombiacenaphthyliden, $C_{24}H_{14}Br_2$ (V.), erhalten durch Versetzen einer Lsg. von 2 g Biacenaphthyliden in 300 ccm sd. CS_2 mit einer Lsg. von 2,3 g Brom in CS_2 u. 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade in einer Ausbeute von etwa 80%; haarfeine, orangegelbe Nadeln; so gut wie unl. in den meisten organ. Mitteln; unbeständig auch bei schwacher Hitze; zers. sich bei länger dauernder Behandlung mit sd. Bzl., viel schneller beim Erhitzen in höhersd. Mitteln, z. B. Xylol, Nitrobenzol, wobei es mit dunkelroter Farbe in Lsg. geht, indem es sich unter Abspaltung von HBr in einen anderen, sll., amorphen, rotbraunen Körper umwandelt; zers. sich auch beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei etwa 203° und wird dabei schwarz: wird von k., konz. H_2SO_4 äußerst leicht mit dunkelgrüner, fast schwarzer Farbe gelöst; gibt mit Natriumdichromat in Eg. fast quantitativ *Naphthalsäureanhydrid.*

α,α'-Dibrombiacenaphthyliden, $C_{24}H_{14}Br_2$ (VI.), erhalten durch Zugabe von 1,2 g Brom in Chlf.-Lsg. zu einer Lsg. von 1,5 g Biacenaphthyliden in etwa 1 l Chlf. in der Kälte u. 12-stdg. Stehenlassen in der Kälte neben 8,8-Dibrombiacenaphthyliden, von dem es durch sd. Bzl. getrennt wird; verhältnismäßig ll. in organ. Mitteln; beständiger gegen Hitze; schm. bei 310° unter Zers.; swl. in k., konz. H_2SO_4 mit hellgrüner Farbe; gibt mit Natriumdichromat in Eg. *α-Bromnaphthalsäureanhydrid.* — Bei Bromierung des Biacenaphthylidens wurde neben den beiden Dibromiden noch ein amorphes, in organ. Mitteln sll., rotbraunes Prod. erhalten, das wahrscheinlich ein Polymerisations- oder Oxydationsprod. des Biacenaphthylidens darstellt. — *α,α'-Dinitrobiacenaphthyliden*, $C_{24}H_{14}(NO_2)_2$ (VII.), erhalten durch Zu-

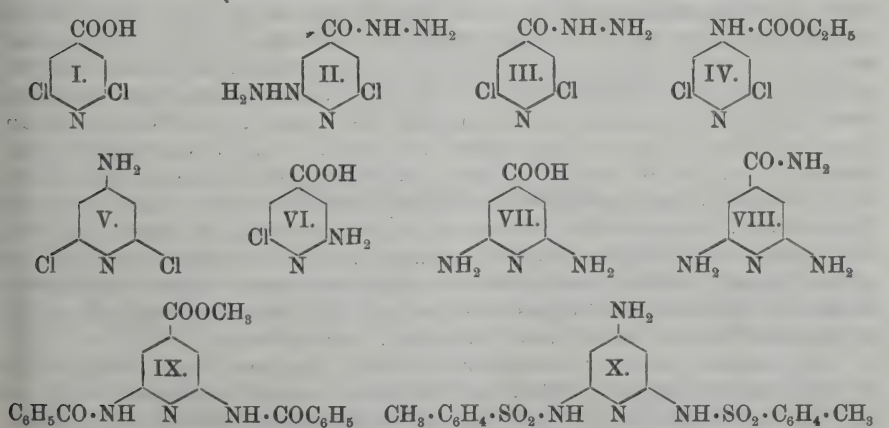
gabe von 10 ccm konz. HNO_3 (D. 1,5) zu einer Mischung von 2 g sehr fein ausgefälltem Biacenaphthyliden mit 50 g Eg. u. 12-stdg. Stehenlassen des Gemisches im Dunkeln; dunkelrote, glänzende Nadeln, schm. noch nicht bei 360°; zers. sich bei starkem Erhitzen auf dem Platinblech mit Verpuffen, ohne vorher zu schm.

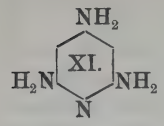
Allopolyacenaphthylen, entsteht neben dem Biacenaphthyliden als Hauptprod. der Rk. in der Menge von 70—80%, wenn man konz. HCl auf *Acenaphthylen* direkt in h., essigsaurer Lsg. einwirken läßt; hellgelbe, amorphe Substanz; bildet kein Pikrat; sll. in k. Chlf., Bzl., Nitrobenzol, wl. in Ä. und Eg., swl. in A. u. Lg.; unterscheidet sich durch seine leichte Löslichkeit in Aceton und k., konz. H_2SO_4 (in dieser mit olivgrüner Farbe) von dem Polyacenaphthylen; erweicht bei 180°, schm. bei 185—190°; wird bei andauerndem Belichten dunkel-, bezw. braungelb, gibt bei Oxydation mit Chromsäure Naphthalsäureanhydrid. — Die besprochene Rk. wird noch eingehender untersucht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1917 bis 1931. 20/11. [14/10.] 1915. Krakau. II. chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

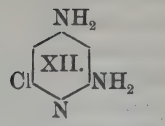
K. Hess, *Über die Einwirkung von Grignards Reagens auf tertiäre Pyrrole. Erwiderung an Herrn B. Oddo.* HESS und WISSING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1416; C. **1914**. I. 2190) erhielten bei aufeinander folgender Einw. von GRIGNARDs Reagens und Säurechloriden auf N-Methylpyrrol tertiäre, am Kohlenstoffatom acylierte Pyrrole und nahmen an, daß unter Äthanbildung zunächst die Kohlenstoffmagnesiumverb. des N-Methylpyrrols entsteht, die sich dann mit dem Säurechlorid in der angegebenen Weise umsetzt. B. ODDO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2427; C. **1914**. II. 1243) hat nun nachgewiesen, daß N-Methylpyrrol mit GRIGNARDs Reagens nicht reagiert, und daß die von HESS u. WISSING beobachtete Umsetzung erst nach Zugabe des Säurechlorids eintreten soll. Der Vf. bestätigt die Beobachtung ODDOs insofern, als N-Methylpyrrol mit GRIGNARDs Reagens nicht unter Äthanbildung reagiert, und daß die frühere Beobachtung der B. von Äthan bei der Zugabe von GRIGNARDs Reagens zur äth. Lsg. von N-Methylpyrrol durch die Ggw. geringer Spuren von Feuchtigkeit, und nicht durch Beimengung von unmethyliertem Pyrrol bedingt ist. Die Äthanbest. aus GRIGNARDs Reagens in äth. Lsg. ist wegen der großen Hygroskopizität des Ä. sehr schwierig; aus diesem Grunde hat ZEREWITINOW für die B. von sauren Wasserstoffatomen mittels GRIGNARDs Reagens Pyridinlsg. empfohlen. Der Vf. hat nun die Bedingungen festgelegt, unter denen auch in äth. Lsg. solche Beststs. vorgenommen werden können, worüber Näheres im Original einzusehen ist. ODDO glaubte, bei der Interpretation der Verss. des Vfs. die Behauptung, daß GRIGNARDs Reagens mit Methylpyrrol reagiert, dadurch widerlegen zu können, daß Methylpyrrol auch in Abwesenheit von Methylmagnesiumbromid N-Methyl-α-acetylpyrrol liefert. Nun reagiert aber unmethyliertes Pyrrol mit Acetylchlorid in Ä. auch ohne Ggw. von GRIGNARDs Reaktiv unter B. von Acetylpyrrol, u. doch findet bei Ggw. von Äthylmagnesiumbromid vorher eine Rk. mit Pyrrol statt, wie ODDO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1012; C. **1910**. I. 1884) selbst annimmt und wie der Vf. durch die Äthanbest. beweisen konnte. Die Reaktionsfähigkeit des Acetylchlorids bietet also nichts Gegensätzliches zu den Reaktionsverhältnissen des Pyrrols. Gegen die Behauptung ODDOs, Methylpyrrol reagiere nicht mit äth. GRIGNARDscher Lsg., spricht die Tatsache, daß keine B. von Methyläthylcarbinol zu beobachten ist, was bei der Leichtigkeit, mit der GRIGNARDs Reagens auf Säurechloride einwirkt, auffällt. Ferner wurde beobachtet, daß auch nach Zusatz von Säurechlorid zur äth. Lsg. von Methylpyrrol und Äthylmagnesiumchlorid noch keine Äthanentw. einsetzt, sondern erst nach darauffolgender Zerlegung mit W., die nach den früheren Verss. des Vfs. das entsprechende Acetylderivat liefert. Die von ODDO gegebene Interpretation der Rk. von HESS u. WISSING trifft nicht zu. Die Tatsache, daß Säure-

chlorid und GRIGNARDs Reagens in Ggw. von N-Methylpyrrol nicht miteinander reagieren können, zeigt, daß tertiäres Pyrrol und Äthylmagnesiumbromid vorher in irgend einer Weise in Rk. getreten sein müssen, allerdings nicht wie beim Pyrrol unter B. einer Mg-Verb., sondern höchstwahrscheinlich in Form eines in Ä. l. Additionsprod., dessen Beständigkeit durch Säurechlorid nicht beeinflußt wird. — Das *α-Acetylpyrrol* entsteht neben N-Acetylpyrrol (?), wenn man auf Pyrrol in absol. Ä. Acetylchlorid in dem gleichen Lösungsmittel unter Eiskühluug einwirken läßt. — Das von HESS und WISSING nach einer neu modifizierten Darstellungsweise gewonnene *N-Methylpyrrol* siedet von 113—114,5° unter 743 mm Druck und ist nach der Analyse einheitlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1969 bis 1974. 20/11. [21/10.] 1915. Freiburg i. Br. Chem. Inst. d. Mathem.-naturwissensch. Fakultät d. Univ.) SCHMIDT.

Hans Meyer und **Erich Ritter von Beck**, *Über das symmetrische Triaminopyridin.* Nach der Auffindung von Methoden zur Darst. der Diaminopyridine (vgl. MEYER, MALLY, STAFFEN, TROPSCH, Monatshefte f. Chemie **33**. 393; **34**. 517; **35**. 189. 207; C. **1912**. II. 355; **1913**. I. 1821; **1914**. I. 1766. 1768) wurde die *Darst. eines Triaminopyridins* versucht, wobei Citrazinsäure als Ausgangsmaterial gewählt wurde. Ein Vers., die Dioxyisonicotinsäure im Wege über die Dichlorisonicotinsäure in Diaminopyridincarbonsäure und weiter nach den Abbaumethoden von HOFMANN oder CURTIUS in Triaminopyridin zu verwandeln, führte nicht zum Ziel, da das Amid der Diaminopyridincarbonsäure sich nicht mit alkal. Bromlauge abbauen ließ, und die Darst. des Azids der S. nicht gelang. Die Einführung von zwei Benzoylresten in die Aminogruppen erwies sich als zwecklos, da beim Behandeln des *α,α'*-Benzoylaminopyridincarbonsäureesters (IX.) mit Hydrazinhydrat Diaminopyridincarbonsäurehydrazid erhalten wurde. Dann wurde versucht, aus dem Dichlor-*γ*-aminopyridin durch Einw. von Ammoniak zum gesuchten Ziel zu gelangen. Durch den Eintritt der Aminogruppe wird aber das *α*-ständige Halogen ganz außerordentlich fixiert, so daß nur ein Chlordiaminopyridin (XII.), aber nicht Triaminopyridin erhalten wurde. Schließlich gelang die Darst. des gesuchten Körpers unter Zuhilfenahme des Verf. von ULLMANN und BILLIG (LIEBIGS Ann. **381**. 17; C. **1911**. II. 27), die die Halogenatome des 1,4-Dichloranthrachinons durch den Rest des *p-Toluolsulfamids* ersetzten. Das gleiche Reagens ermöglichte die Verwandlung des *α,α'-Dichloraminopyridins* in *Di-p-toluolsulfamino-γ-aminopyridin* (X.). Durch konz. H_2SO_4 läßt sich hieraus der Toluolsulfosäurerest leicht wieder abspalten. Das Verseifungsprod. ist reines *Triaminopyridin* (XI.).







Experimenteller Teil. *α,α'-Dichlorisonicotinsäure* (I.), erhalten nach BITTNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2933; C. **1902**. II. 1055) durch 4-stünd. Erhitzen von Citrazinsäure mit Phosphoroxychlorid im Bombenrohr auf 200°, farblose Nadeln oder Blättchen vom F. 210° aus verd. A. — *Methylester*, erhalten durch Einleiten von trockenem HCl in die methylalkoh. Lsg. der S., farblose, zentimeterlange Nadeln vom F. 82° aus verd. A.; unl. in k., wl. in h. W., l. in A., sll. in Ä. — Der Vers. zur Darst. des Hydrazids führte unter gleichzeitigem Ersatz eines Chloratoms durch eine Hydrazogruppe zum *α-Hydrazo-α-chlorpyridin-γ-carbonsäurehydrazid* (II.); B. durch Überschichtung von Dichlorisonicotinsäuremethylester mit ca. 15% Überschuß an Hydrazinhydrat und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade; kleine, farblose Nadeln aus sehr stark verd. A.; schm. bei 226° unter Rotfärbung und zers. sich etwas über den F. erhitzt unter Braunfärbung; l. in h. W., verd. A., Eg.; wl. in Aceton; unl. in A., Ä., Bzl. und Chlf. — Die Rk. zwischen dem einen α-ständigen Chloratom des Dichlorisonicotinsäuremethylesters u. Hydrazinhydrat unterblieb bei Anwendung von A. als Lösungsmittel. — *α,α'-Dichlorisonicotinsäurehydrazid* (III.), erhalten durch Versetzen der kalt hergestellten alkoh. Lsg. des Methylesters der S. mit ca. 15% Überschuß an *Hydrazinhydrat*, 5-stünd. Kochen am Rückflußkühler und Eindampfen der Lsg. auf die Hälfte; glänzende, weiße Nadeln vom F. 184°; l. in A., Aceton und Eg.; l. in W., Ä., Chlf., Bzl. u. Xylol erst beim Erwärmen. — *α,α'-Dichlorisonicotinsäureazid*, erhalten durch Versetzen der sehr verd. salzsauren Lsg. des Hydrazids mit der nötigen Menge Natriumnitrit in konz. wss. Lsg., wobei es sich als weißer Schaum auf der Fl. abscheidet; schm. bei 89°; verpufft nur schwach auf dem Platinspatel; reizt die Nasenschleimhäute ziemlich stark. — *α,α'-Dichlorisonicotinsäureurethan* (IV.), erhalten durch 2-stünd. Erhitzen des Azids mit der zwanzigfachen Menge absol. A. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade unter Feuchtigkeitsabschluß; schöne, farblose Nadeln aus viel sehr stark verd. A.; schm. bei 132°; wird durch Reiben elektrisch; l. in A., Ä., Aceton, Chlf., Eg. und w. Bzl.; unl. in k., wl. in h. W.

α,α'-Dichlor-γ-aminopyridin (V.), B. durch Versetzen der h. alkoh. Lsg. von 24 g Dichlorisonicotinsäureurethan mit einer wss. Lsg. von 14 g KOH und 3-stünd. Erhitzen am Rückflußkühler unter nochmaliger Zugabe von A. bis zur klaren Lsg.; prachtvolle, farblose Nadeln vom F. 176° aus verd. A.; sublimiert unzers.; zeigt schwache Carbylaminreaktion; reduziert auch in der Wärme FEHLINGsche Lsg. u. alkal. Silbernitratlsg. nicht; l. in A., Ä., Bzl., Aceton, w. Eg. und w. Chlf.; unl. in k., l. in h. W.; unl. in k., l. in h. Ammoniak. — *α-Amino-α'-chlorpyridin-γ-carbonsäure* (VI.), erhalten nach SELL und DOOTSON (Journ. Chem. Soc. London **71**. 1075; C. **97**. II. 765) durch 8-stünd. Erhitzen von Dichlorisonicotinsäure mit überschüss. konz. Ammoniak im Autoklaven auf ungefähr 200°; kleine, gelbe Nadeln, die auf dem Platinspatel bei hoher Temp. unter Zers. schm. — *α,α'-Diaminopyridin-γ-carbonsäure* (VII.). Bei 6—8-stünd. Erhitzen von Dichlorisonicotinsäure mit überschüss. konz. Ammoniak (gesättigt bei 0°) auf 210° im Autoklaven unter Zusatz von etwas Kupferbronze, Behandeln des Filtrats von der Kupferbronze mit überschüss. verd. HCl, Filtrieren und Zugabe von verd. Ammoniak bis zur schwach sauren Rk., als gelbes Pulver; erhalten auch durch Verseifen des weiter unten beschriebenen Amids mit KOH und vorsichtiges Ansäuern mit HCl bis zur schwach sauren Rk. in farblosen Nadeln; verkohlt am Platinspatel, ohne zu schm.

α,α'-Diaminopyridin-γ-carbonsäuremethylester, erhalten durch Einleiten von trocknem HCl in die methylalkoh. Lsg. der S. in Form seines Dichlorhydrats, aus dem es durch Zerreiben mit $NaHCO_3$-Lsg. und Extraktion mit Bzl. am Rückfluß

kühler gewonnen wird; seidenglänzende Nadeln mit einem Stich ins Gelbliche vom F. 173° aus Bzl.; wird durch Reiben elektrisch; sll. in Aceton; l. in Methyl- und Äthylalkohol, in w. Bzl., W. und Chlf.; fast unl. in Ä. Die Lsgg. des Esters zeigen blaue Fluorescenz. Dichlorhydrat; grünlichgelb gefärbte Nadeln vom F. 208°. — *α,α'-Diaminopyridin-γ-carbonsäureamid* (VIII.), B. durch Übergießen des Methylesters mit stärkstem Ammoniak und längerem Stehenlassen, farblose Blättchen u. vierstrahlige Sternchen; schm. bei 256° unter Braunfärbung; beim Vers., das Amid nach HOFMANN abzubauen, entsteht eine bromhaltige Substanz. — *α,α'-Diaminopyridin-γ-carbonsäurehydraxid*, B. durch direkte Behandlung des Methylesters mit Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel unter Erwärmen am Wasserbad; farblose Nadeln; schm. im offenen Röhrchen bei 260° unter Dunkelrotfärbung u. sublimierten; schm. im beiderseits zugeschmolzenen Röhrchen bei 268° unter Orangefärbung; beim Vers., das Hydrazid in das Azid überzuführen, wurden die beiden α-Aminogruppen durch die salpetrige S., wahrscheinlich unter Diazotierung, verändert. — *α,α'-Dibenzoyldiamino-γ-pyridincarbonsäuremethylester* (IX.), erhalten durch 1-stünd. Kochen des Methylesters mit überschüss. Benzoylchlorid am Rückflußkühler, weiße, in h. A. unl. Nädelchen, die im beiderseits zugeschmolzenen Röhrchen bei 312° schm.; swl. in den gebräuchlichen Mitteln; wird durch Reiben sehr stark elektrisch; gibt mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. unter Abspaltung der beiden Benzoylgruppen *α,α'-Diaminopyridin-γ-carbonsäurehydrazid.*

Während Dichloraminopyridin durch 4-stünd. Erhitzen mit konz. Ammoniak im Bombenrohr auf 180—190° nicht verändert wird, bildete sich bei geringem Zusatz von Kupferbronze eine Substanz, die nach der Analyse als *Diaminochlorpyridin* (XII.) anzusprechen ist. — *Di-p-toluolsulfamino-γ-aminopyridin* (X.), B. durch 4-stünd. Erhitzen von 1 g Dichloraminopyridin mit 1,3 g Paratoluolsulfamid und 0,7 g reiner calcinierter Soda unter Zusatz von etwas Kupferbronze (innig gemischt) im Ölbad auf 180—190° u. Auslaugen der Reaktionsmasse mit h., alkohol- und acetonhaltigem W.; farblose, glänzende Nadeln aus sehr stark verd. A. (unter Tierkohlezusatz); schm. noch nicht bei 360° und zers. sich bei höherer Temp. — *α,γ,α'-Triaminopyridin* (XI.), B. durch 2-stünd. Erhitzen von α,α'-Di-p-toluolsulfamino-γ-aminopyridin mit konz. H_2SO_4 im Wasserbade, Eingießen der erkalteten Reaktionsmasse in W., Zusatz von $Ba(OH)_2$, Abfiltrieren und Eindampfen des Filtrats zur Trockne, Extraktion des trocknen Rückstandes mit Bzl. und Einengen der benzolischen Lsg. am elektrischen Lichtbad; weiße Nädelchen vom F. 185°; sublimiert unzersetzt, ist hygroskopisch und zeigt schwache Carbylaminreaktion; reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, ammoniakal. Silbernitratlsg. erst in der Hitze; ll. in W. und A.; l. in w. Bzl., Aceton, Toluol und Ä. Chloroplatinat; rotgelbe, verwachsene Nädelchen, die sich nach ganz kurzer Zeit in der Fällungsflüssigkeit dunkelrot färben u. sich an der Luft unter Platinabscheidung vollends zersetzen. (Monatshefte f. Chemie **36**. 731—49. [1/7. 1915.] Prag. Chem. Lab. d. K. K. deutschen Univ.) FÖRSTER.

Physiologische Chemie.

E. Herrmann, *Pilzgerüche.* Eine Aufzählung der sich in der Pilzflora findenden Gerüche mit einigen Bemerkungen über die praktische Bedeutung dieser Gerüche für den Pilzsammler und die Ursachen der Gerüche. (Pharm. Zentralhalle **56**. 555—59. 30/9. 1915. Dresden.) DÜSTERBEHN.

G. Trier, *Das Cymarin des canadischen Hanfes und damit verwandte Herzgifte.* Zusammenstellung der Ergebnisse der Arbeiten über Cymarin und dessen

Beziehungen zum Apocynamarin, Strophanthin und anderen Herzgiften. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **53**. 489—92. 2/9. 1915.) DÜSTERBEHN.

Friederich Kanngiesser, *Über die Giftigkeit einiger Beeren.* Vf. berichtet über persönliche Beobachtungen nach dem Genusse der Beeren von Bryonia dioica, Arum maculatum u. Hedera helix. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **25**. 326—27. [9/9. 1915.] Braunfels a. d. Lahn.) DÜSTERBEHN.

P. Siedler, *Über Chrysanthemum cinerariaefolium Trey.* Vf. berichtet im Anschluß an verschiedene neuere Veröffentlichungen über die Kultur obiger Pflanze und die Prüfung des aus ihren Blüten hergestellten Insektenpulvers über seine im Pharm. Inst. zu Berlin-Dahlem in derselben Richtung unternommenen Arbeiten. Nach einigen Bemerkungen über die Kultur, Morphologie und mkr. Bau der Pflanze stellt Vf. fest, daß von den einzelnen Bestandteilen der Blüte die Scheibenblüten den wirksamen Teil der Blüte bilden. Auch die Randblüten besitzen eine gewisse Wirksamkeit, während dem Stiel und dem Kelch eine Wrkg. abgeht. Eine gewisse Wirksamkeit des Pulvers der Blütenboden ist wohl auf die Übertragung wirksamer Bestandteile der Scheibenblüten auf den Blütenboden zurückzuführen. Bemerkenswert ist, daß das mit Wasserdampf behandelte Material an Wirksamkeit kaum eingebüßt hatte, ein Beweis dafür, daß in dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Öl der insektentötende Bestandteil der Blüten nicht gesucht werden kann. — Nach Ansicht des Vfs. besitzen wir in der Zählung der Pollenkörner zwar kein ausschlaggebendes, aber doch ein außerordentlich wertvolles Hilfsmittel für die Wertbest. des Insektenpulvers. — Schließlich hat Vf. 30 kg Riedelsches Insektenpulver der Wasserdampfdest. unterworfen und dabei 0,067% eines salbenartigen, angenehm aromatisch riechenden Prod. erhalten, welches er näher untersucht hat. Außer Palmitinsäure konnte Vf. jedoch keinen Bestandteil sicher identifizieren. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **25**. 287—302. [23/7. 1915.] Zehlendorf.) DÜSTERB.

Amé Pictet, *Die Molekularstruktur und das Leben.* Vf. erörtert in einem Vortrag, gehalten in der 97. Sitzung der Soc. helvétique des Sciences naturelles die Beziehungen, welche zwischen der Molekularstruktur und dem Leben bestehen. Es wird gezeigt, daß die Lebenserscheinungen eng an eine besondere Struktur des organischen Mol. gebunden sind. Nur die Anordnung der Atome in offenen Ketten ermöglicht die Unterhaltung u. Kundgebungen des Lebens. Die cyclische Struktur ist solchen Substanzen eigen, welche die Lebensfähigkeit verloren haben. Der Tod ist in chemischer Hinsicht der Ringschluß der Elemente des Protoplasmas. Dementsprechend muß die Cellulose der Pflanzen eine Ringstruktur besitzen und das lebende Eiweiß des Protoplasmas andererseits aus Molekülen mit offenen Ketten bestehen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **40**. 181—98. 15/9. 1915.) DÜSTERBEHN.

Giacomo Ciamician und **Ciro Ravenna**, *Einwirkung einiger organischer Substanzen auf die Pflanzen.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. I. 680; C. **1911**. II. 293.) Im weiteren Verlauf ihrer Arbeiten über die B. der Alkaloide in den Pflanzen haben Vff. zunächst Tabak mit o-, m- und p-Kresol, sowie mit Phenolsulfosäure, Brenzcatechin und Pyrogallol geimpft. Erhalten wurden mit o-Kresol 2,67‰, mit m-Kresol 1,95‰, mit p-Kresol 3,10‰, mit Phenolsulfosäure 2,19‰ Chlorhydrat. Die unverletzten u. die verletzten, aber mit keiner organischen Substanz geimpften Kontrollpflanzen lieferten 1,81, bezw. 2,23‰ Chlorhydrat. Bei den mit Brenzcatechin und Pyrogallol geimpften Tabakpflanzen wurden erhalten 2,55, bezw. 3,18‰, bei den unverletzten, bezw. verletzten Kontrollpflanzen 0,81, bezw. 2,78‰ Chlorhydrat. Die Dest. der zerriebenen, mit Soda versetzten Pflanzen

mit Wasserdampf führte nicht zu einer vollständigen Isolierung der Alkaloide, vielmehr ließ sich aus dem Rückstand nach Übersättigung mit Kalilauge durch Ä. noch etwas Alkaloid extrahieren. Immerhin sind die gewonnenen Resultate vergleichbar. — Ferner wurden Tabakpflanzen in gleicher Weise mit Nicotin (in Form des sauren Tartrats) geimpft. Diese Pflanzen enthielten nach Ablauf des Vers. 5,95‰ Nicotin, während die Kontrollpflanzen einen Nicotingehalt von 5,29‰ zeigten. Das Nicotin scheint vom Tabak teilweise zers. zu werden, aber in bedeutend geringerem Maße, als die anderen organischen Substanzen.

Zur weiteren Aufklärung der B. des Nicotins haben Vff. Unterss. darüber angestellt, ob das sich in der Tabakpflanze neben dem Nicotin findende *Isoamylamin* bereits im Tabaksamen enthalten ist, oder ob dasselbe erst während des Keimens der Samen, bezw. der weiteren Entw. der Pflanze gebildet wird. Es ergab sich, daß das Isoamylamin im ruhenden Samen nicht oder nur in nicht nachweisbarer Menge enthalten ist. In den in Abwesenheit N-haltiger Substanzen keimenden Samen konnte Isoamylamin dagegen mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden; gleichzeitig wurde eine Zunahme des Nicotingehaltes beobachtet. Das gleiche gilt für die in der Entw. begriffene Pflanze. In den ganz jungen Pflänzchen konnte Isoamylamin nicht nachgewiesen werden, in den weiter vorgeschrittenen Pflanzen wurde dagegen diese Base, ebenso wie eine Zunahme des Nicotingehaltes, festgestellt. Die Verss. lassen indessen keinen sicheren Schluß darüber zu, ob zwischen dem Nicotin und Isoamylamin ein genetischer Zusammenhang besteht oder nicht.

Vff. haben die im Laufe ihrer Unterss. über den Tabak erhaltenen Chlorhydrate (730 g) auf die Ggw. der von PICTET beschriebenen Pyrrolbasen (Pyrrolidin und N-Methylpyrrolin) geprüft. Der Nachweis dieser Basen gelang nicht.

Es wurde ferner die Einw. von *Gallussäure* und *Aceton* auf Mais u. Moorhirse studiert. Es ergab sich, daß die Gallussäure aus den mit dieser S. geimpften Maispflanzen nahezu vollständig verschwindet u. weder glucosidartige, noch gerbstoffartige Körper bildet. Auch das Aceton bildet in den mit dieser Verb. geimpften Pflanzen kein durch Emulsin spaltbares Glucosid; vermutlich wird das Aceton aus den Pflanzen durch einen Oxydationsvorgang entfernt. (Ann. Chim. [9] **4**. 5—27. Juli-August 1915.) DÜSTERBEHN.

Joseph Samuel Hepburn, *Das Verhalten von Enzymen bei niedrigen Temperaturen.* Die Fähigkeit längerer *Einw. von niedrigen Tempp.* zu widerstehen ist verschiedenen *Enzymen* eigentümlich, einschließlich derjenigen, die die Hydrolyse von Fetten, Kohlenhydraten und Proteinen bewirken, sowie derjenigen, die bei chemischen Oxydationen u. Reduktionen eine Rolle spielen, der Gerinnungsenzyme und der Enzyme der alkoholischen Fermentation. Sie behalten ihre katalytische Kraft, sowohl in situ als auch in Lsg. in vitro, bei Einw. von Tempp. zwischen wenigen Graden über 0° bis zur Temp. der fl. Luft. Die kürzeste Haltbarkeitsperiode von weniger als 1 Tag, und gewöhnlich weniger als 1 Stunde wurde bei der Temp. der fl. Luft festgestellt. Die längste Haltbarkeitsperiode betrug 89 Monate bei der Temp. von —9,4 bis —12,2°. Die Aktivität gewisser Enzyme, einschließ- Rennin, Zymase, der Fette, Kohlenhydrate und Proteine hydrolysierenden, wurde zwischen Eisschranktemp. und —12° untersucht. Während die Enzyme autolytische Verdauung bewirken oder auf künstliche Medien bei diesen Tempp. einwirken, erniedrigte sich die Reaktionsgeschwindigkeit stets beträchtlich. (Journ. Frankl. Inst. **179**. 581—85. Mai 1915. Columbia University.) JUNG.

G. Woker, *Über die Identität der oxydierenden Fermente. Eine Entgegnung an A. Bach.* Verfasserin bestreitet in eingehenden Ausführungen die Berech-

tigung der Einwände, die BACH (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **39**. 59; C. **1915**. II. 33) gegen ihre Theorie von der Identität der oxydierenden Fermente sowie der Reduktase erhoben hat. Verfasserin hält demgegenüber die Anschauung aufrecht, daß allen diesen fermentativen Wirkungen ein u. dasselbe Prinzip von der Natur eines Aldehyds zugrunde liege. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **39**. 405—14. 15/5. 1915.) RIESSER.

Isidor Greenwald, *Beobachtungen über die Wirkung intravenöser Injektionen von Natriumphosphat.* Die, falls bestätigt, sehr wichtigen Angaben STARKENSTEINS (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **77**. 45; C. **1914**. II. 997) wurden an Hunden u. Kaninchen mit verschiedenen Phosphatlsgg. nachgeprüft; das Ergebnis war völlig negativ. Früher haben GARDNER u. SYMES bei Katzen gleichfalls keinerlei Vergiftungssymptome beobachtet. (J. Pharm. Therap. **7**. 57—61. Juli [13/3.] 1915. New York. HARRIMAN Research Laboratory. ROOSEVELT Hospital.) SPIEGEL.

Yasuo Ikeda, *Die verhältnismäßige Wirkung der Stereoisomeren von Hydroxyhydrindamin.* Die beiden aktiven Formen des Hydroxyhydrindamins (Formel nebenstehend) (vgl. POPE und READ, Journ. Chem. Soc. London **101**. 758; C. **1912**. II. 435) üben keine spezifische physiologische Wrkg. aus, sondern sind nur milde allgemeine Protoplasmagifte. Der Wirkungsunterschied zwischen ihnen ist nur gering und, im Gegensatz zu den bisher bei opt.-akt. Formen spezifisch wirksamer Stoffe gemachten Erfahrungen, zugunsten der d-Form. (J. Pharm. Therap. **7**. 121—24. Juli [1/4.] 1915. Cambridge. Pharmakolog. Lab.) SPIEGEL.

Fritz Lenz, *Über Naphthalinentlausung und ihre Methode.* Vf. hat bei der Entlausung großer Menschenmassen mit Naphthalin sehr günstige Ergebnisse erzielt. Besondere Vorzüge der Methode sind ihre Billigkeit, die einfache Handhabung, die Unschädlichkeit für Gesundheit und Kleider. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1550—51. 9/11. 1915. Puchheim b. München, Gefangenenlager.) BORINSKI.

Harold L. Higgins und **James H. Means**, *Die Wirkung gewisser Arzneistoffe auf die Atmung und den Gasstoffwechsel bei normalen Menschen.* Die Verss. wurden lediglich unter Einatmung von gewöhnlicher Luft mit *Atropin* (1 mg), *Kaffein* (0,4 g), *Campher* (0,1 g), *Strychnin* (4,5 mg), *Morphin* (16 mg), *Heroin* (5 mg) ausgeführt, indem die alveolare CO_2-Spannung, die Atmungsfrequenz, die Lungenventilation und der Gasaustausch beobachtet und Berechnungen über den Umfang des „toten Raumes“ bei der Atmung angestellt wurden. Bei den oben vermerkten durchschnittlichen Dosen zeigten gegenüber dem Atemzentrum Reizwrkg. Kaffein, deprimierende Heroin, zuweilen auch Morphin; auf die Bronchialmuskulatur wirkten dehnend Atropin und zuweilen Kaffein und Campher, kontrahierend Morphin und Heroin, wahrscheinlich gar nicht Strychnin; der Gasstoffwechsel wird durch Atropin und Kaffein gesteigert, allgemein auch ein wenig durch Campher, während Strychnin und Heroin ihn nicht beeinflussen, Morphin ihn zuweilen ein wenig vermindert; die Atmungsfrequenz stieg nach Kaffein, u. ein wenig nach Morphin, die Pulsfrequenz zeigte geringe Abnahme nach Heroin u. Morphin u. auch nach Atropin eher solche, als Steigerung. (J. Pharm. Therap. **7**. 1—30. Juli. [15/2.] 1915. Boston, Mass. Ernährungslab. der CARNEGIE Institution von Washington und Massachusetts General Hospital.) SPIEGEL.

William Cramer, *Über die Wirkung von Veratrum viride mit einigen Bemerkungen über die gegenseitigen Beziehungen der Medullarzentren.* Es wurden

Verss. mit wss. Lsgg. von Extrakten angestellt. Bei kleinen Dosen zeigte sich auswählende Wrkg. auf die aufsteigenden Nervenendigungen des Vagus (in der Lunge), wodurch bei Katzen die Atmung reflektorisch verlangsamt oder angehalten und der Blutdruck infolge Gefäßerweiterung erniedrigt wird; in der Regel, bei Katzen zuweilen ausbleibend, gesellt sich dazu eine deutliche Verlangsamung des Herzschlages. Nach dieser Reizung der Vagusendigungen tritt eine Lähmung derselben ein, so daß eine zweite oder dritte Gabe ohne Wrkg. bleibt. — Nach größeren Gaben gesellt sich zu der geschilderten Wrkg. eine Lähmung der herzhemmenden Nervenendigungen des Vagus und eine direkte Wrkg. auf die Medullarzentren, die zu Gefäßverengerung u. Atmungslähmung führt. Daher ist das Allgemeinergebnis einer großen Dosis sehr verwickelt und unregelmäßig. — Die Droge ist therapeutisch wertvoll, da sie in geeigneten Gaben ermöglicht, durch Reflexwrkg. auf das Vasomotorenzentrum eine dauernde Gefäßerweiterung zu erzeugen. Ob sie ihre Wrkg. dem Veratrin, Protoveratrin oder einem anderen Alkaloid verdankt, ist vorläufig nicht zu entscheiden, da deren pharmakologische Wrkg. erst eingehender zu erforschen ist. — Die Art der Reflexwrkg. der Droge auf die Medullarzentren läßt auf eine zentrale Beziehung zwischen vasomotorischem und herzhemmendem Zentrum schließen. (J. Pharm. Therap. **7**. 63—82. Juli. [2/3.] 1915. Edinburgh. Physiolog. Abt. d. Univ.) SPIEGEL.

Paul J. Hanzlik, *Die Wirkungen des Chelidonins auf den glatten Muskel.* Chelidonin beseitigt prompt die freiwilligen Kontraktionen der folgenden isolierten Organe: Oesophagus, Fundus und Pylorus des Froschmagens, Darm von Katze und Kaninchen, trächtiger Meerschweinchenuterus. Es hebt die Wrkgg. von Pilocarpin, Pituitrin, Histamin und $BaCl_2$ auf überlebende Organe auf und erweitert die durch Epinephrin verengten peripheren Blutgefäße des Frosches schneller als RINGERsche Lsg. allein, hat auch gegenüber nicht vorbehandelten Gefäßen deutliche Erweiterungswirkung. Die Kontraktion der Bronchialmuskulatur durch Histamin in den überlebenden Lungen des Meerschweinchens wird durch Chelidonin aufgehoben und durch dessen gleichzeitige Anwendung verhindert; auch mildert die vorherige Behandlung mit Chelidonin in großen Gaben die Wrkg. von Histamin bei Kaninchen. Auf die Pupille des ausgeschnittenen Froschauges zeigt Chelidonin keine Wrkg. Beim lebenden Kaninchen unterdrückt es, intravenös beigebracht, die Darmperistaltik, in großen Dosen auch die Reizwrkg. von Pilocarpin aufhebend. Seine Hauptwrkgg. scheint es direkt auf den glatten Muskel zu erstrecken. Aus den Versuchsergebnissen werden therapeutische Verwendungsmöglichkeiten gegen Symptome wie Asthma, Kolik und verschiedene andere Enteralgien und Gastralgien abgeleitet, besonders da, wo Morphin nicht gut vertragen wird. (J. Pharm. Therap. **7**. 99—119. Juli [24/3.] 1915. Wien. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

J. D. Pilcher und **Torald Sollmann**, *Studien über das vasomotorische Zentrum. Die Wirkungen von Veratrum viride und Cevadin (Veratrin).* Veratrum und Cevadin, in manchen Wrkgg. verschieden, stimmen überein in der auf den Kreislauf. Der augenfälligste Effekt ist die scharfe, aber kurze Senkung des Blutdruckes, vereint mit starker Verlangsamung oder zeitweiligem Stillstand des Herzens. Dies beruht auf Reizung des Vaguszentrums, da es nach Durchschneidung der Vagi ausbleibt. Zuweilen, etwa in der Hälfte der Beobachtungen, erschien auch das vasomotorische Zentrum ein wenig erregt. Dies erfolgt aber lediglich indirekt, als Ergebnis der Anämie infolge der Blutdrucksenkung oder der Asphyxie infolge Behinderung der Atmung; durch künstliche Atmung kann es verhindert werden. — Krampferregende Gaben von Cevadin steigern auch die zentrale vasomotorische Spannung. (J. Pharm. Therap. **7**. 295—300. Oktober [7/6.] 1915. Cleveland und Omaha. Phar-

makolog. Labb. der Medizinschulen der Western Reserve University und der Univ. von Nebraska.) SPIEGEL.

D. I. Macht, *Wirkung der Opiumalkaloide, einzeln und in Kombination miteinander, auf die Atmung.* Für die Unterss. diente ein besonderer App., der gestattet, die Atmung an unversehrten und nicht anästhesierten Tieren zu verfolgen. Nach ihrem Einfluß auf die Atmung lassen sich die einzelnen Opiumalkaloide in zwei Reihen sondern. Morphin und in geringerem Grade Kodein setzen sie herab, während Narkotin, Papaverin, Narcein, Thebain und Kryptopin anregend auf das Atmungszentrum wirken. Bei Kombination verschiedener Opiumalkaloide tritt eine Summierung ihrer Wrkgg. ein; so setzen Mischungen von Morphin mit Narkotin oder Papaverin und eine Mischung sämtlicher Opiumalkaloide die Tätigkeit des Atemzentrums weniger herunter als Morphin allein. Auf die Bronchien wirken Narkotin und Papaverin erweiternd, Morphin weniger, Kodein noch weniger, und die anderen gar nicht; Morphin und Narkotin scheinen hierbei antagonistisch aufzutreten. (J. Pharm. Therap. **7**. 339—73. Oktober [11/6.] 1915. JOHNS HOPKINS University. Abteilungen f. Pharmakologie u. Medizin.) SPIEGEL.

R. G. Hoskins und **S. Walter Ranson**, *Die vasomotorische Reaktion auf Nicotin: Ort der Reizung.* Verss. an Hunden mit Durchschneidung des Rückenmarks an verschiedenen Stellen zeigten, daß ungefähr die Hälfte des Druckeffektes von Nicotin der Reizung des eigentlichen Vasokonstriktorzentrums, die andere einer Reizung der Ganglionzellen zuzuschreiben ist. Gelegentlich trägt auch Rückenmarksreizung ein wenig dazu bei. Die Vasomotorenspannung wird in hohem Grade durch das Rückenmark, unabhängig von der Medulla, vermittelt. Die Durchschneidung des Marks verlängert den Effekt von Nicotin (und auch von Adrenin), wahrscheinlich durch Ausschaltung eines herabsetzenden Mechanismus. — Bei derartigen Verss. ist die Verwendung von Curare nicht nur nutzlos, sondern störend. (J. Pharm. Therap. **7**. 375—83. Oktober [14/6.] 1915. Northwestern University. Medical School. Labb. f. Physiologie u. Anatomie.) SPIEGEL.

Wm. H. Welker und **John Marshall**, *Die antitoxische Wirkung von Klapperschlangenserum auf Klapperschlangengift, mit einer Bemerkung über den Prozentgehalt an gesamter fester Substanz des Serums und der Galle.* Nachdem früher gefunden war, daß das Gift der Klapperschlange für diese nicht giftig war, wurde geprüft, ob ihr Blutserum entgiftend wirkt. Es wurden Tauben Gemische des Giftes u. des Serums injiziert, u. zwar wurden sowohl Gifte als Sera von Crotalus adamanteus und Crotalus atrox benutzt. Es ergab sich, daß Gemische von Serum u. Gift der gleichen Art wie Gift allein wirkten, während durch Zusatz von Serum der einen Art zum Gift der anderen dessen Wrkg. gehemmt wurde.

Die Gesamttrockensubstanz des Serums betrug 13,12%, die der Galle 14,60%. (J. Pharm. Therap. **7**. 125—28. Juli. [29/4.] 1915. Univ. von Pennsylvania. ROBERT HARE Chemical Laboratory.) SPIEGEL.

Charles C. Lieb und **John E. Mc Whorter**, *Wirkung von Arzneistoffen auf die isolierte Gallenblase.* Die Gallenblase hat, wie alle anderen glatten Muskeln, doppelte Innervation. Die motorischen Reize gehen vom parasympathischen System aus, und es werden demgemäß Kontraktionen ausgelöst durch Mittel, die jenes erregen, u. Erschlaffung durch Atropin, das es lähmt. Die Hemmungsfasern stammen dagegen vom wahren sympathischen System ab; demgemäß bewirkt Epinephrin Erschlaffung der Gallenblase und eine geringe Abnahme der Häufigkeit u. Stärke ihrer rhythmischen Bewegungen. Die Gallenblase wird ferner, in Analogie mit

anderen glatten Muskeln, erschlafft durch Nitrite und Gallensalze, erregt durch Strophanthin und $BaCl_2$, während Morphin in therapeutischen Dosen aller Wahrscheinlichkeit nach auf sie örtlich nicht einwirkt. — Die aus diesen Verss. für die Klinik der Gallensteinkoliken gezogenen Folgerungen werden mit Vorbehalt gegeben. (Journ. Pharm. Therap. **7**. 83—98. Juli. [9/4.] 1915. New York City. Abteil. für Pharmakologie des College of Physicians and Surgeons, Columbia University.) SPIEGEL.

E. K. Marshall jr., *Die Giftigkeit gewisser Hirudinpräparate.* Hirudinpräparate von SACHSE & Co. in Leipzig zeigten sich sehr toxisch für Hunde, weniger für Kaninchen. Die Wrkg. ist weder dem Hirudin, noch einer anderen Substanz, die aus den Egelköpfen durch destilliertes W. ausgezogen wird, zuzuschreiben, wie denn auch ein Extrakt, das durch Extraktion mit W. u. Koagulation der Proteine bei 82—85° gewonnen war, in Mengen, die das kreisende Blut unkoagulierbar machen, nicht toxisch und ohne merkliche Wrkg. auf die spätere Gesundheit des Tieres ist. Das Bild der Autopsie nach Vergiftung mit den erwähnten Präparaten läßt den Tod durch ein Fäulnisprod. argwöhnen, ähnelt besonders dem nach Sepsin.

Blutdruckverss. an Hunden bestätigen, daß Injektion von Hirudin einen vorübergehenden Fall des Druckes verursacht, wie HERTZEN u. ÖHMAN bei Kaninchen gefunden hatten, BODONG aber nicht. (J. Pharm. Therap. **7**. 157—68. Juli. [15/6.] 1915. JOHNS HOPKINS University. Pharmakolog. Lab.) SPIEGEL.

Cary Eggleston und **Robert A. Hatcher**, *Der Sitz der emetischen Wirkung verschiedener Drogen.* Die Forschungen wurden ausgeführt mit folgenden Beststt.: 1. Annähernd minimale emetische Dosen für Hunde bei intravenöser u. oraler Zuführung (bestimmt durch **Kaufman Wallach**); 2. Schnelligkeit der Wirkung auf diesen Wegen; 3. Fähigkeit mehrerer Stoffe, die typischen Phänomene des Brechaktes auch bei Hunden nach Entfernung des Verdauungskanals hervorzurufen. Es ergab sich, daß praktisch alle gewöhnlich gebrauchten Alkaloide u. Alkaloiddrogen, die Erbrechen als Haupt- oder Nebenwirkung erzeugen, dies durch direkte Wrkg. auf das Brechzentrum tun; es gehören hierher Morphin, Emetin und Cephaelin, Nicotin, Lobelin, Chinin, Pilocarpin, Aconitin u. Veratrin, Mutterkorn, Apomorphin Das gleiche gilt für Na-Salicylat, Pikrotoxin und die Digitalissubstanzen. Bei gewissen Arzneistoffen mit reizenden Eigenschaften mögen reflektorische u. zentrale Ursachen zusammenwirken, so daß per os eine geringere Gabe wirksam werden kann als sonst; dies scheint bei Emetin der Fall zu sein. Auch wo dies nicht in dieser Weise hervortritt, läßt sich eine Reizwrkg. auf die Darmmucosa nicht immer ausschließen; sie besteht beim Menschen, zum mindesten bei empfindlichen Individuen, wahrscheinlich für die Ipecacuanhaalkaloide, Veratrin u. Salicylat. Narkophin und Pantopon zeigten in diesen Verss. nicht die angegebenen Vorzüge vor Morphin, und dies dürfte in einem gewissen Grade auch für einige geschützte Salicylpräparate gelten. (J. Pharm. Therap. **7**. 225—53. Okt. [3/5.] 1915. New York City. Lab. für Pharmakologie der CORNELL University Medical School.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Boes, *Über den Sandgehalt des holländischen Kakaos.* Ein Sandgehalt von mehr als 0,5%, entsprechend einem 3% übersteigenden Schalengehalt, ist nach Ansicht des Vfs. unzulässig. Zur Best. des Sandgehaltes verascht man 2 g Kakaopulver vorsichtig in einer Platinschale, füllt die Schale mit 10%ig. HCl, digeriert eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, gießt die S. durch ein aschefreies Filter

ab u. wäscht den Rückstand mit h. W. aus. Hierauf gibt man etwa 50 ccm halbgesättigter Sodalsg. in die Schale, digeriert unter Ersatz des verdampfenden W. wiederum eine halbe Stunde, gießt die Fl. durch das gleiche Filter ab, wäscht mit sd. W. nach, verascht das Filter, glüht den Gesamtrückstand und wägt. (Pharm. Zentralhalle **56**. 495—96. 9/9. 1915.) DÜSTERBEHN.

Fendler, *Bericht über die Tätigkeit des städtischen Untersuchungsamtes für hygienische und gewerbliche Zwecke zu Berlin. 1913/1914.* Die Unters. von drei Proben Frauenmilch ergab:

Probe	D.	Fett	Fettfreie Trockensubstanz	Gesamt-N-Subst.	Casein	Albumin	Milchzucker	Säuregrade	Mineralstoffe	Kalk	Phosphorsäure
I.	1,0335	4	9,44	1,43	0,99	0,20	7,33	2,1	0,23	0,05	0,044%
II.	1,0336	3,2	9,30	1,20	0,50	0,48	7,50	2,2	0,18	0,04	0,031 „
III.	1,0329	4,8	9,45	1,57	0,85	0,52	7,31	3,4	0,23	0,05	0,044 „

Sauers Eiweißmilch enthielt: Fett 9,4%; Stickstoffsubstanz 8,1%; Asche 0,7%. *Friedenthals Kindermilch* enthielt in zwei Proben:

	Fett	Eiweißstoffe	Milchzucker	Asche
I.	4,40	1,72	6,96	0,44
II.	4,80	1,63	0,44	0,41.

Biomalz enthielt: Trockenrückstand: 69,83%; direkt reduzierenden Zucker (berechnet als Maltose): 50,94%; Stickstoffsubstanz: 4,54%; Mineralbestandteile: 1,5%; Phosphorsäure (P_2O_5): 0,77%; Glycerin und Saccharin waren nicht nachweisbar. — *Anstrichmassen für Flugzeugtragflächen* standen im Verdacht, bei den sie verwendenden Arbeitern Gelbsucht verursacht zu haben. Die Unters. ergab, daß die eine ca. 65%, die andere ca. 75% Tetrachloräthan enthielt. Da nach den Arbeiten von K. B. LEHMANN (vgl. Arch. f. Hyg. **74**. 1; C. **1911**. II. 885) die Dämpfe von Tetrachloräthan, eingeatmet, Giftwirkungen hervorbringen, mußten gewisse Vorsichtsmaßregeln bei der Verwendung der Anstrichmassen gefordert werden. — *Hinkolin*, ein Putzmittel, erwies sich als eine Anreibung von feinem Töpferton mit einer wss. Lsg. von Ammoniak und Seife. Es enthielt ca. 30% Ton, 13% Ammoniakflüssigkeit (10%ig.) und 6—10% Seife (4% Fettsäuren); der Rest bestand aus W. — Der Fettsäuregehalt von zwölf untersuchten Seifenpulvern schwankte zwischen 2,07% und 40,37%. — Lacke, deren Grundlage ein synthetisches, aus Kresol und Formaldehyd gewonnenes Harz bildete, sollten angeblich besonders kräftige desinfizierende Eigenschaften besitzen. Die Unters. hat diese Angaben nicht bestätigt. — Ferner wird über die Ergebnisse einer großen Anzahl von Milch-, Buttermilch-, Wasser- und Abwasseruntersuchungen, über die Prüfung von Desinfektionsmitteln, Futtermitteln u. a. berichtet. (Sep. vom Vf.) BORINSKI.

Medizinische Chemie.

H. W. Reich, *Über den Einfluß des Alkoholgenusses auf Baktericidie, Phagocytose und Resistenz der Erythrocyten beim Menschen.* Es sollte der Einfluß des A. auf den Verlauf der Infektionsprozesse und auf die Abwehreinrichtungen des Organismus gegen Infektionserreger erforscht werden. Zu diesem Zwecke wurde das Blut von 134 Versuchspersonen, welche sich aus Abstinenten und Alkohol-

konsumenten der verschiedenen Grade zusammensetzten, in bezug auf Baktericidie, Phagocytose und Resistenz der roten Blutkörperchen untersucht. Die Ergebnisse der Unterss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Phagocytose der Tuberkelbacillen durch menschliche Leukocyten im menschlichen Serum zeigte kein regelmäßiges Verhältnis zum Alkoholverbrauch der Versuchspersonen. Die baktericide Wrkg. von normalem menschlichem Blutserum auf Typhusbacillen wurde im Durchschnitte bei Abstinenten und bei den nicht regelmäßig geistige Getränke genießenden Personen kräftiger gefunden als bei den regelmäßig große Mengen von A. Verzehrenden. Die Phagocytose der Typhusbacillen durch menschliche Leukocyten in normalem Menschenserum erfolgte im Durchschnitt ausgiebiger bei jenen Personen, welche nie oder nicht regelmäßig A. genießen als bei Alkoholikern. Die Widerstandsfähigkeit der menschlichen Erythrocyten gegen hypotonische NaCl-Lsg. zeigte sich im Durchschnitte um so geringer, je ausgiebiger die Lieferer dieser Erythrocyten A. genossen. Im einzelnen wurden bei jeder der geprüften Rkk. beste wie schlechteste Befunde in allen Gruppen der Alkoholverbraucher beobachtet. Der Verbrauch von A. übt keinen beherrschenden Einfluß aus. (Arch. f. Hyg. **84**. 337 bis 384. [7/1. 1915.] München. Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

J. Tissot, *Über die günstigsten Bedingungen für eine rasche Vernarbung der Wunden.* Vf. ist im Gegensatz zu DAKIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 150; C. **1915**. II. 1020) der Ansicht, daß es bei der Behandlung der Wunden weniger auf die baktericide Wrkg. des Mittels, wie auf eine Reizwrkg. desselben ankomme, wodurch eine kräftige Ernährung des verletzten Gewebes und eine rasche Vernarbung herbeigeführt würde. Hierfür eignen sich 8-, bezw. 16‰ige Lsgg. von Calciumhypochlorit besonders gut. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 316—19. [13/9.* 1915].) DÜSTERBEHN.

P. Rohland, *Die Verwendung des Talks in der Dermatologie.* Die Talke besitzen eine große Adsorptionsfähigkeit gegenüber mehrfach zusammengesetzten Farbstoffen, kolloid gel. Stoffen, Fetten u. Ölen und starken Gerüchen. Diejenigen Talke, welche am feinsten vermahlen werden können, besitzen die größte Adsorptionskraft; dies sind die sogen. amorphen Talke. Die Prüfung, ob ein Talk für dermatologische Zwecke geeignet ist, wird durch eine Best. der Kolloide mit Hilfe der Adsorption durch einen mehrfach zusammengesetzten Farbstoff, z. B. Methylenblau, ausgeführt. Von der Firma EDUARD ELBOGEN, Wien, werden zwei Talksorten, *Amiolin* und *Virol* genannt, in den Handel gebracht, welche den höchsten Grad der Adsorptionsfähigkeit besitzen. Amiolin, welches zu den sog. amorphen Talken gehört, übertrifft indessen noch das Virol. (Pharm. Zentralhalle **56**. 575—77. 7/10. 1915. Stuttgart.) DÜSTERBEHN.

Vandenhoff, *Neosalvarsanbehandlung bei 15 Fällen von Malaria tertiana.* Es wird über günstige Erfolge bei Behandlung von Malaria tertiana berichtet. Die eigentümliche Erscheinung der Unwirksamkeit des Neosalvarsans bei Malaria quartana, über die schon von anderer Seite berichtet wurde, konnte durch eigene Beobachtung bestätigt werden. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1456—57. 26/10. 1915. Germersheim.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

E. Riehm, *Getreidekrankheiten und Getreideschädlinge. Eine Zusammenstellung der wichtigeren, im Jahre 1914 veröffentlichten Arbeiten.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **43**. 177; C. **1915**. I. 761.) Es wird über 124 Arbeiten aus

folgenden Gebieten berichtet: I. Nicht parasitäre Krankheiten und Schädigungen; Dörrfleckenkrankheit, Rotfärbung von Hafer, Weißährigkeit des Roggens, Einfluß von Trockenheit u. Feuchtigkeit, Bleinitrat als Reizstoff, Keimungsphysiologie und Winterfestigkeit. — II. Pflanzliche Schädlinge; Bekämpfung des Hederichs und anderer Unkräuter, Zus. einiger Unkrautbekämpfungsmittel (*Cuprazotin* und *Höfers Hederichpulver*), Nährstoffaufnahme der Quecke, Giftigkeit der Kornrade und Gewinnung von Spiritus aus ihr, Verwendung von *Polygonum lapathifolium* als Futtermittel; Brand- u. Rostpilze, Fusarien und Fußkrankheiten, Helminthosporien. — III. Tierische Schädlinge; Schnecken, Milben, Nematoden, Insekten, Krähen und Feldmäuse. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 385—407. 8/11. 1915.) SPIEGEL.

R. S. Potter und **R. S. Snyder**, *Aminosäurestickstoff des Bodens und die chemischen Gruppen der Aminosäuren im hydrolysierten Boden und dessen Huminsäuren.* Die Stickstoffmenge, die aus einem neutralisierten Alkaliextrakt eines Bodens ausgefällt wird, variiert in qualitativer Weise umgekehrt mit der Stärke der S. Die Menge an Humin-N, nach der VAN SLYKEschen Methode gefunden, mittels verd. Alkali aus Böden extrahiert, ist sehr hoch im Vergleich zu den Protein-N-Mengen. Verd. Alkali extrahiert aus Böden keine typischen Klassen organischer Verbb. Bevor abschließende Urteile abgegeben werden können, sollen weitere Analysen angestellt werden. Der Gehalt an Aminosäure-N u. Peptid-N im Boden ist sehr klein im Verhältnis zu den Mengen Aminosäuren, die durch Hydrolyse gebildet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2219—27. Sept. [6/7.] 1915. Ames. Iowa State College Expt. Stat. Lab. of Soil-Chem.) STEINHORST.

H. T. Cranfield und **Margaret G. D. Taylor**, *Die Wirkung des Futters auf die Zusammensetzung von Milch und Butter: Leinkuchen und Hanfkuchen.* Die Zus. der verwendeten Kuchen war (%):

	Leinkuchen	Hanfkuchen
Wasser	13,85	11,47
Fett	8,98	7,87
Albuminoide	27,39	28,87
Lösl. Kohlenhydrate	33,26	23,85
Rohfaser	10,42	21,07
Asche	6,10	6,87.

Sie wurden in wechselndem Verhältnisse zueinander neben Kleie, Heu, Häcksel und Kohl verfüttert. Vorher waren die Kühe auf magerer Weide gewesen. Es ergab sich, daß die Zus. von Milch und Butter durch beiderlei Kuchen in gleicher Weise beeinflußt wird; es trat bei Milch eine starke Abnahme des Fettgehaltes ein, etwa von 4,2 auf etwa 3,6%; die fettfreie Trockensubstanz nahm zu, von etwa 8,6 auf 9,0%; der Proteingehalt schwankte während der Verss. etwa zwischen 3,3 u. 3,5%. Von den Kennzahlen des Milchfettes wurden die REICHERT-MEISSLsche, die KIRSCHNERsche und die POLENSKEsche Zahl beträchtlich erhöht, die Refraktometerzahl erniedrigt, und zwar die:

REICHERT-MEISSLsche Zahl	von etwa	24	auf etwa	30
KIRSCHNERsche Zahl	„	„	20	„	„	24
POLENSKEsche Zahl	„	„	1,5	„	„	2,5
Refraktometerzahl	„	„	48	„	„	46.

Die Güte der erhaltenen Butter zeigte in der Mehrzahl der Fälle nur geringe Unterschiede, gleichgültig, ob Lein- oder Hanfkuchen gefüttert worden war. Nach

Ansicht der Vff. läßt sich bei Fütterung von Hanfkuchen eine gute Butter erzielen (vgl. nachfolgendes Ref.). (The Analyst **40**. 433—39. Oktober 1915. Midland Agricultural and Dairy College.) RÜHLE.

H. T. Cranfield, *Über die Beziehung zwischen der Reichert-Meißlschen, Kirschnerschen und Polenskeschen Butterzahl.* Aus den Werten der genannten Kennzahlen, die bei der Unters. über die Einw. der Verfütterung von Lein- und Hanfkuchen auf die Zus. von Milch und Butter (vgl. vorst. Ref.) erhalten wurden, ergaben sich für die KIRSCHNERsche und die POLENSKEsche Zahl folgende Beziehungen: es entsprachen:

	POLENSKEsche Zahlen	
KIRSCHNERsche Zahlen	Grenzwerte	Mittelwerte
19—20	1,4—1,7	1,46
20—21	1,4—2,2	1,65
21—22	1,7—2,7	2,05
22—23	1,8—2,9	2,43
23—24	2,2—2,6	2,41.

Die Mittelwerte entsprechen den von BOLTON, RICHMOND und REVIS (The Analyst **37**. 183; C. **1912**. II. 64) angegebenen sehr gut. Eine andere Beziehung ergibt sich zwischen den drei Kennzahlen aus der Überlegung, daß der Unterschied zwischen der REICHERT-MEISSLschen u. der KIRSCHNERschen Zahl (R.M.—K.), entsprechend dem Wert der l. flüchtigen Fettsäuren nach Abzug der Buttersäure, angenähert der POLENSKEschen Zahl (P.) folgt; demnach muß das Verhältnis: $\frac{\text{R.M.—K.}}{\text{P.}}$ annähernd konstant sein. Nach den Unterss. schwankt es zwischen 1,97 und 2,98, in der Mehrzahl der Fälle liegt es zwischen 2,2 und 2,8. (The Analyst **40**. 439—42. Oktober 1915. Midland Agricultural and Dairy College.) RÜHLE.

Analytische Chemie.

F. Henrich, *Über die Absorption von Sauerstoff in alkalischen Lösungen und über ein neues Absorptionsmittel für Sauerstoff.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei den Verss. über die Autoxydation des Orcins in alkal. Lsg. hat der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 483; C. **1915**. I. 1163) beobachtet, daß diese in wss. Kalilauge schneller und glatter als in wss. NaOH verläuft. Gelegentlich der Unterss. über den Gasgehalt von Taunusgesteinen wurde gefunden, daß eine natronalkal. Natriumhydrosulfitlsg. (vgl. FRANZEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2069; C. **1906**. II. 357) Sauerstoff langsamer als die üblichen Pyrogallollsgg. absorbiert. Der Vf. hat nun in der von FRANZEN vorgeschlagenen Absorptionslsg. die Natronlauge durch die äquivalente und später durch die doppelte Menge Kalilauge ersetzt und dadurch eine wesentlich schnellere Absorption des Sauerstoffes erzielt. Von den in der Gasanalyse gebräuchlichen Pyrogallollsg. enthalten die HEMPELsche und Cl. WINKLERsche Lsg. Kalilauge, nur eine in NEUMANNs Gasanalyse und Gasvolumetrie 1901, S. 83 aufgeführte Vorschrift benutzt Natronlauge. Wie vergleichende Verss. zeigen, erfolgt die Absorption des Sauerstoffes durch letztere Lsg. wesentlich langsamer als durch die beiden ersteren. Ersetzt man in der nach NEUMANN hergestellten Lsg. die Natronlauge durch die äquivalente Menge Kalilauge, so tritt auch hier eine schnellere Absorption ein. — Nach WEYL, ZEITLER u. GOTH (LIEBIGS Ann. **205**. 255; C. **81**. 107; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 2659; C. **82**. 70) hängt die Absorptionsgeschwindigkeit alkal. Pyrogallollsgg. in hohem Maße von der Konzen-

tration dieser Lsgg. ab. Sie fanden Optima der Konzentration für die Lsg. von Pyrogallol in verschiedenen Alkalien, die sich z. B. ergaben, wenn je 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm 6%ig. KOH oder in 10 ccm 3%ig. NaOH oder in 10 ccm 8%ig. Sodalsg. gelöst sind. Der Vf. hat solche Lsgg. in KOH und NaOH mit 50 ccm Luft geschüttelt und gefunden, daß diese in 4 Min. ihren Sauerstoff verliert. Für die Gasanalyse sind solche Lsgg. nicht verwendbar, weil sie mit reinem oder hochprozentigem Sauerstoff CO entwickeln. Die Kohlenoxydbildung wird durch den relativ sehr hohen Alkaligehalt der in der Gasanalyse gebräuchlichen Pyrogallollsg. hintangehalten.

Da bei speziellen Analysen der hohe Alkaligehalt der Pyrogallollsg. störend wirkt, so hat der Vf. das *Oxyhydrochinon* auf seine Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff untersucht und gefunden, daß es sich in alkal. Lsg. vorzüglich als rasch wirkendes, haltbares Sauerstoffabsorptionsmittel eignet. Die Lsg. wird erhalten, wenn man rohes Triacetyloxyhydrochinon in wss. Suspension mit 6 Mol. konz. KOH verseift. Sie nimmt beim Schütteln mit Luft oder Sauerstoff diesen in kürzester Zeit vollständig auf. Kohlenoxydbildung tritt hierbei nicht ein. Für die Absorptionsgeschwindigkeit ist es gleichgültig, ob Kalilauge oder Natronlauge zur Verseifung und Lsg. des Triacetyloxyhydrochinons verwendet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2006—9. 20/11. [5/11.] 1915. Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

H. Will, *Experimentelle Untersuchungen zur Methodik der biologischen Untersuchung von Brauwasser. Verhalten der Organismen des gleichen Wassers gegenüber der Würze verschiedener Brauereien* (vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen **37**. 249; C. **1914**. II. 269). (Mitbearbeitet von **O. Schimon** und **R. Heuß**). Es wurde geprüft, wie sich die Organismen des gleichen Wassers unter sonst gleichen Verhältnissen gegenüber den Würzen verschiedener Brauereien verhalten. Aus den tabellarisch zusammengefaßten Versuchsergebnissen geht folgendes hervor. Das Verhalten der Organismen eines Brauwassers gegenüber verschiedenen Bierwürzen kann recht verschieden sein. Die biologische Unters. von Brauwasser ergibt ein richtiges Bild vom Verhalten der Organismen gegenüber Würze, wenn Würze des eigenen Betriebes angewandt wurde. Bei Verwendung fremder Würzen zur Brauwasserunters. kann, außer bei sehr stark u. sehr gering mit Organismen verunreinigten Wässern, ein unrichtiges Bild erhalten werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **38**. 329—31. 16/10. 1915; 337—40. 23/10. 1915. Wiss. Station f. Brauerei. München.) SCHÖNFELD.

P. Oberhoffer, *Metallographie.* (Vgl. C. **1915**. I. 1233.) Fortschrittsbericht vom Januar bis März 1915. (Stahl u. Eisen **35**. 934—36. 9/10. 1915.) PFLÜCKE.

S. L. Jodidi und **E. H. Kellogg**, *Über den Faktor, der bei der Berechnung der Phosphorsäure bei der Neumannschen Methode benutzt werden muß. Über die Beeinflussung des Faktors durch das Wasser, das zum Auswaschen des gelben Niederschlags verwendet wird.* (Vgl. JODIDI, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1708; C. **1915**. II. 807.) Der Faktor zur Berechnung der Phosphorsäure bei der NEUMANNschen Methode hängt bis zu einem gewissen Grade von der Menge W. ab, die zum Auswaschen des Ammoniumphosphormolybdat-Nd. benutzt wird. Je größer diese Menge ist, um so größer ist auch innerhalb gewisser Grenzen der Faktor, und umgekehrt. Je mehr Phosphat angewendet wird, um so kleiner ist der P-Verlust beim Auswaschen. Das Ammoniumphosphormolybdat ist in der Lsg., aus der es gefällt wird, nicht absolut unl.; die P-Verluste betrugen bei Verss. der Vff. 0,40—0,77% des angewandten P. Anstatt den Ammoniumphosphormolybdat-Nd. mit je 150 ccm eiskaltem W. 3- oder 4-mal zu waschen, wie es NEUMANN vorschreibt, genügt es,

3-mal mit je 5 ccm W. zu waschen. (Journ. Franklin Inst. **180**. 349—67. Sept. 1915. Washington. Office of Plant Physiol. and Fermentation Investig., Bureau of Plant Industry, N. S. Dep. of Agriculture.) BUGGE.

Celichowski und **Ferd. Pilz**, *Beitrag zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen nach der Eisencitratmethode.* Einige Thomasmehlproben wurden einer eingehenden Prüfung bezüglich der gesamten Arbeitsweise bei der Best. der citratlöslichen Phosphorsäure, der Herst. der Citronensäureauszüge u. der Apparatur unterzogen. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Für die Herst. der Eisencitratlsg. ist frisches, unzers. und klar l. $FeCl_3$ zu verwenden; die Lsg. darf nicht allzu alt werden. Die H_2O_2-Lsgg. dürfen nicht zu alt werden und sind von Zeit zu Zeit auf ihre Wirksamkeit zu kontrollieren. Die Lsgg. sind in der Reihenfolge: Eisencitrat, H_2O_2 und Magnesiamischung zum Citronensäureauszuge hinzuzufügen. Das Ausfallen des Magnesiand. soll durch Umrühren beschleunigt werden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **18**. 581—91. Oktober 1915. Berlin u. Wien.) SCHÖNFELD.

M. Popp, *Die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure nach der Eisencitratmethode.* Bemerkungen zu der Abhandlung von ZACHARIDES und CZAK (vgl. Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **18**. 472; C. **1915**. II. 724). (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **18**. 592—94. Oktober 1915. Oldenburg.) SCHÖNFELD.

Reid Hunt, *Eine physiologische Prüfung auf Cholin und einige ihrer Anwendungen.* Schon TAVEAU und Vf. haben, um Cholin physiologisch nachzuweisen, es in das weit wirksamere Acetylcholin verwandelt. Sie benutzten zum Nachweis die Erniedrigung des Blutdruckes bei Warmblütern, Vf. jetzt die Einw. auf das Froschherz, dessen Schlagumfang vermindert wird. Gut vergleichbare Werte wurden namentlich nach Atropinisierung gewonnen, nach der erheblich größere Konzentrationen des Acetylcholins erforderlich sind. Es kann auf diesem Wege noch 0,00001 mg Cholin, wahrscheinlich auch noch weniger, nachgewiesen werden.

Mit diesem Verf. wurden verschiedene Unterss. ausgeführt, die folgendes ergaben: 1. Nach Entfernung der Nebennieren wurde zuweilen erhöhter Cholingehalt des Blutserums gefunden; ob hieraus auf einen spezifischen Zusammenhang zwischen Nebennieren und Cholinstoffwechsel geschlossen werden kann, ist zweifelhaft. — 2. Im gestreiften Muskel wurde nach Entfernung der Nebennieren Cholin nicht vermehrt. — 3. Bei einer Reihe von pathologischen Verhältnissen fand sich keine Vermehrung des Cholins in Blutserum oder Cerebrospinalfl. — 4. Der Cholingehalt der Cerebrospinalfl. und des Speichels war weit geringer, der des Harns und der Herz- u. Skelettmuskeln etwas größer als der des Blutserums, der der Amnionsfl. ungefähr gleich. — 5. Intravenös injiziertes Cholin verschwand sehr schnell aus dem Blute, ohne daß es zu einer Vermehrung im Herzen kam. (J. Pharm. Therap. **7**. 301—37. Oktober. [18/6.] 1915. HARVARD Medical School. Pharmakolog. Lab.) SPIEGEL.

Cecil Revis und **H. R. Burnett**, *Die Bestimmung der Stärke in Kakao mit Takadiastase.* DAVIS u. DAISH (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 116; J. Agric. Sci. **5**. 437; The Analyst **38**. 504; C. **1914**. I. 1306) haben nachgewiesen, daß bei der Best. der Stärke in Pflanzenauszügen durch Säureinversion und nachfolgender Behandlung mit Diastase Verluste an Kohlenhydraten entstehen, und daß auch bei dem einfachen Diastaseverf. von O'SULLIVAN, wenn ein Klärmittel nach der Inversion angewendet wird, infolge Niederreißen von Dextrinen falsche Werte erhalten werden. Vff. haben deshalb Takadiastase zum Invertieren der Stärke verwendet, durch die die Dextrine sehr schnell abgebaut werden; es sind dann nur

Maltose und Glucose vorhanden, an denen durch Klärung kein Verlust eintritt. Es wird wie folgt verfahren: Man verrührt 5 g der fettfreien, trockenen Kakaomasse mit 50 ccm A. von 10 Raum-% und filtriert unter Druck; dann wäscht man die M. zweimal mit je 50 ccm des gleichen A. u. endlich mit 10 ccm A. von 95 Raum-%. Die M. soll dabei nicht trocken laufen, da sie sonst schwer zu waschen und vom Filter zu entfernen ist. Die M. führt man dann vom Trichter mit etwa 125 ccm sd. W. in eine 250 ccm-Flasche über, mischt und erwärmt unter Schütteln 15 Min. in sd. W. Dann kühlt man auf 38° ab, gibt 0,05 g mit wenig W. aufgeschwemmte Takadiastase und 2 ccm Toluol hinzu, mischt, verschließt die Flasche und läßt sie bei 38° im Wärmeschrank 24—36 Stdn. stehen, wobei man mitunter schüttelt. Darauf fügt man, um die Wrkg. der Takadiastase aufzuheben, 10 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH hinzu, kühlt auf 15° ab, setzt etwa 100 ccm W. und 10 ccm einer Lsg. von saurem Mercurinitrat hinzu und füllt mit W. bis zur Marke unter dem Toluol auf. Zu 100 ccm des völlig farblosen und klaren Filtrates gibt man 0,5 g Na-Phosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) und nach erfolgter Lsg. 10 ccm NaOH-Lsg. (im vorliegenden Falle 55 g 97%ig. NaOH in 1 l) u. mischt. Das Filtrat dient zur polarimetrischen und in 50 ccm zur gewichtsanalytischen Zuckerbest. mit Fehlingscher Lsg. Die NaOH-Lsg. soll so stark sein, daß 10 ccm gerade 4 ccm der Hg-Lsg. neutralisieren; es empfiehlt sich, so viel NaOH-Lsg. zuzufügen, daß die Lsg. ganz schwach sauer bleibt, sie darf keinesfalls alkal. reagieren. Die Hg-Lsg. wird hergestellt, indem man Hg-Oxyd in dem doppelten seines Gewichtes HNO_3 (D. 1,42) löst und die Lsg. mit dem fünffachen Raumteil W. verd. Es wurde nach diesem Verf. erhalten Stärke in fettfreier, trockener Kakaomasse (%) bei: Accrakakao 12,8, Guayaquil 8,0, Trinidad 14,5, Granada 12,3, San Thomé 12,4. Schalen enthielten hiernach keine Stärke. Nach dem Verf. der Säureinversion wird auch in Schalen infolge der B. reduzierender Stoffe aus Pentosanen und anderen Körpern Ggw. von Stärke vorgetäuscht. Man kann annehmen, daß bei Anwendung von 5 g Substanz der Hg-Nd. 3 ccm beträgt; der dadurch bedingte Fehler liegt aber innerhalb der Versuchsfehler. — Takadiastase ist bei Parke, Davis & Co. erhältlich; das Pulver hält sich im Dunkeln gut, sollte aber vor jeder Verwendung auf reduzierende Wrkg. u. optische Aktivität geprüft werden. (The Analyst **40**. 429—32. Okt. [2/6.] 1915.)

Rühle.

Theodor Roettgen, *Über freie und gebundene Milchsäure im Traubenwein.* Es sollte zunächst in Fortsetzung der früheren Arbeit hierüber (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 648; C. **1914**. I. 489) festgestellt werden, welcher Anteil der Milchsäure dem Weine unmittelbar, d. h. ohne Vorbereitung, durch Ä. entzogen werden kann, und es sollte weiter versucht werden, ein einfacheres Verf. an die Stelle des Kunzschen Verf. zu setzen. Den erhaltenen Ergebnissen sind diejenigen nach dem $BaCl_2$-Verf. nach Möslinger beigefügt worden. Die Best. der freien Milchsäure geschah zunächst wie früher (l. c.) angegeben. Es wurde dann aber vor dem Eindampfen auf 10 ccm nicht mit CO_2, sondern mit $^1/_4$-n. HCl neutralisiert; die 10 ccm Lsg. wurden dann mit 5 ccm h. W. in ein 100 ccm-Kölbchen übergeführt, die Schale mit 95%ig. A. nachgespült u. mit weiterem A. bei 15° zur Marke aufgefüllt. Nach 2 Stdn. Stehens wurde in einen, in einem Wasserbade von 15° stehenden 100 ccm-Zylinder filtriert und die ganze genau bestimmte Menge des Filtrates eingedampft, verascht und mit $^1/_4$-n. HCl titriert. Die Best. der Gesamtmilchsäure geschah in gleicher Weise, mit dem Unterschiede, daß der Destillationsrückstand nach dem Abtreiben der flüchtigen SS. mit 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 + 4) versetzt und darauf mit Ä. ausgezogen wurde.

Die unmittelbare Ausätherung des Weines bietet gegenüber den Verff. von Möslinger und von Kunz mehrere Vorteile. Es werden dadurch die organischen SS., insbesondere die Milchsäure, von dem Weinkörper getrennt, ehe sie zur Baryt-

behandlung kommen. Es wird dadurch die Einw. von Baryt auf den Weinkörper vermieden und die B. von Milchsäure durch Einw. von Baryt auf Zucker ausgeschaltet; ferner wird dadurch erreicht eine Verminderung des Nd. bei der Fällung mit A., somit eine Erhöhung des Volumens des Filtrates und eine leichtere Veraschung des Milchsäureauszuges. Bei trockenen Weinen, die höchstens Spuren von Zucker enthalten, kann man das $BaCl_2$-Verf. ohne Gefahr der B. von Milchsäure aus Zucker verwenden, nicht dagegen bei Süßweinen und anderen noch Zucker enthaltenden Weinen. Hier dürfte das angegebene Extraktionsverf. eintreten, das außerdem noch weitere Vorteile bietet bezüglich der M. der Ndd., die in dem Maße, wie sie zunimmt, einen um so größeren Fehler der Milchsäurezahl herbeiführt. — Die Milchsäurebestst., die für Gesamtmilchsäure nach dem MÖSLINGERschen und nach dem Extraktionsverf., für freie Milchsäure nach dem angegebenen Verf. an 40 Weinen ausgeführt wurden, lassen erkennen, daß bei diesen Weinen ein Unterschied zwischen gesamter und freier Milchsäure praktisch nicht besteht. Das Extraktionsverf. für die Gesamtmilchsäure bietet nicht nur eine sehr erwünschte Kontrolle für das MÖSLINGERsche $BaCl_2$-Verf., sondern verdient auch wegen der Verminderung der mit A. entstehenden Ndd. vor diesem den Vorzug. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 294—99. 15/10. [22/8.] 1915. Hohenheim. Kgl. Technolog. Inst. [Vorstand: K. WINDISCH].) RÜHLE.

Ed. Lücker, *Über kupfer- und schwefelhaltiges Eisenpulver.* Die Vorschrift des Arzneibuches zur Prüfung des Eisenpulvers auf Cu ist nach Ansicht des Vfs. nicht scharf genug. Es wird vorgeschlagen, das nach der Ausfällung des Fe aus der salzsauren Lsg. durch NH_3 erhaltene ammoniakalische Filtrat mit verd. Essigsäure schwach anzusäuern und mit Ferricyankalium zu prüfen. Die Ggw. von Cu gibt sich durch eine Rötung, bezw. nach 24 Stdn. durch einen rotbraunen, flockigen Nd. zu erkennen. — Die Fassung der Prüfungsvorschrift für Schwefeleisen sollte verbessert u. der Gehalt an FeS enger begrenzt werden. (Apoth.-Ztg. **30**. 550—51. 29/9. 1915. Berga.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Léon Gizolme, *Einfluß der Algen der unter Wasser befindlichen Sandfilter auf die chemische Zusammensetzung des Wassers.* Es wird die Beobachtung von MARBOUTIN bestätigt, wonach der Gehalt des durch ein solches Filter filtrierten W. an gel. O im Laufe eines u. desselben Tages beträchtliche Schwankungen zeigt. Das gleiche gilt, wie Vf. festgestellt hat, von der Alkalinität des W. Neue Untersss. ergaben, daß vom Morgen bis Abend die Alkalinität des W. abnimmt, der O-Gehalt zunimmt, während in der Nacht eine Umkehrung dieser Vorgänge eintritt. Diese Schwankungen beruhen auf der Wrkg. der Algen, welche sich, vor allem im Sommer, auf der Oberfläche der Sandfilter ansammeln. Unter dem Einfluß des Sonnenlichtes zers. das Chlorophyll der Algen die gel. CO_2 des W. — Der Einfluß der Filtration auf die Alkalinität u. den O-Gehalt schwankt ferner mit dem Alter des Filters. Bei jedem Filter erhöht sich die anfänglich sehr geringe Abnahme der Alkalinität in fortschreitendem Maße bis zu einem Maximum, um dann langsam wieder zu fallen. — Es ergibt sich aus dem obigen ohne weiteres der Einfluß der Jahreszeit, der atmosphärischen Verhältnisse u. der Schnelligkeit der Filtration auf die Abnahme der Alkalinität (des Kalkgehaltes) des W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 313—16. [13/9.* 1915].) DÜSTERBEHN.

M. von Recklinghausen, *Die ultravioletten Strahlen und ihre Anwendung zur Sterilisation von Wasser.* Vortrag über die Grundlagen der biologischen

Reinigung von Wasser mittels ultravioletter Strahlen. (Journ. Franklin Inst. **178**. 681—704. Dezember. [1/10.*] 1914. New York.) JUNG.

Rudolph Hering, *Sielwasserbehandlung.* Vortrag über die verschiedenen Verff. zur Beseitigung und Reinigung von Abwässern. (Journ. Franklin Inst. **178**. 417 bis 433. Oktober. [15/1.*] 1914.) JUNG.

Eduard R. Besemfelder, *Über die Verwertung der Bestandteile der städtischen Abwässer.* Der Vf. weist an Hand ausführlicher Berechnungen auf den Nutzen hin, den eine rationelle Ausnutzung der städtischen Abwässer nach bekannten Verff. bringen könnte. (Chem.-Ztg. **39**. 813—15. 27/10. 1915.) JUNG.

J. E. Johnson jr., *Neuerungen in der Gußeisenfabrikation.* Vortrag über die Entwicklung der Gußeisenfabrikation. (Journ. Franklin Inst. **179**. 59—93. Januar und 171—213. Februar 1915. [8/10.* 1914.] New York.) JUNG.

Robert R. Abbott, *Moderne Stahlsorten und ihre Behandlung durch Hitze.* Vortrag über die Zusammensetzung moderner Stahlsorten und ihre durch Einw. hoher Tempp. erworbenen Eigenschaften. (Journ. Franklin Inst. **179**. 415—38. April. [14/1.*] 1915. The Peerless Motor Car Comp. Cleveland. Ohio.) JUNG.

Henry A. Gardner, *Eine Untersuchung merkwürdiger Farbenerscheinungen.* Gewisse *Farben*anstriche zeigen nach einiger Zeit mehltauartige Flecken, die durch die Lebenstätigkeit von Mikroorganismen hervorgerufen werden. Die Unters. derartiger Flecken führte zum Nachweis von Aspergillus- u. Penicilliumarten, die für ihre Entw. ein besonders günstiges Medium in dem Öl der Farben finden. Das Fehlen der Mehltauflecken auf Farben, die Zinkoxyd enthalten, ist entweder auf die fungicide Wrkg. sich bildender Zinksalze zurückzuführen oder auf die charakteristische Eigenschaft der Zinkfarben, eine harte, der Feuchtigkeit widerstehende Schicht zu bilden. Braune „Rostflecken“ auf Ölfarbenanstrichen von Holzflächen sind im wesentlichen auf zwei verschiedene Ursachen zurückzuführen: auf das Eindringen l. Bestandteile des Holzes in die Farbschicht, wo sie das Blei u. Zink der Farben herauslösen u. Verbb. bilden, die sich an der Oberfläche des Anstrichs ausscheiden, und auf die hydrolysierende Einw. von Enzymen auf feuchte Öle, wobei u. a. Ameisensäure gebildet wird, die sich mit dem Blei und Zink zu Formiaten umsetzt. Zur Vermeidung der genannten Farbenveränderungen empfiehlt es sich, zinkoxydhaltige Farben zu verwenden und darauf zu achten, daß das benutzte Öl frei von Feuchtigkeit und gut geklärt ist. (Journ. Franklin Inst. **179**. 681—95. Juni 1915. Washington. Inst. of Ind. Research.) BUGGE.

A. Gawalowski, *Das Reinigen des Filtrierpapieres mit Flußsäure.* Hierdurch wird eine *Entkieselung*, nicht aber Entkalkung u. schnelle vollständige Enteisenung erzielt. Vergilbtes Papier enthält Ferrioxyd, und das durch Flußsäure entstandene Ferrifluorid ist zwar vollständig, aber nur sehr langsam auswaschbar u. auch nur bei Verwendung absolut reinen Wassers, da Alkalisalze die B. schwer auswaschbarer Salze veranlassen. Flußsäure muß dabei entsprechend geringprozentig verwendet werden, da sonst ein Mercerisieren der Faser eintritt. (Ztschr. f. anal. Ch. **54**. 503. 11/10. 1915. Chem.-techn. Versuchsstat. d. chem.-anal. Lab. GAWALOWSKI. Raitz b. Brünn.) JUNG.

C. C. Tutwiler, *Die Gewinnung von Nebenprodukten der Gaswerke.* Beschreibung der hauptsächlichsten Methoden zur Gewinnung und Verarbeitung der wichtigsten

Nebenprodd. der Gaswerke mit Beschreibung der hierfür benutzten App. (Journ. Franklin Inst. **178**. 383—415. Oktober 1914. Philadelphia.) JUNG.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 287042 vom 16/8. 1913. [1/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 283356; C. **1915**. I. 946.)

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zum Färben mit Küpenfarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in Ggw. von Magnesium-, Aluminium- oder Schwermetallhydroxyd, Hydrosulfit und geringen Mengen Alkali aufgefärbt wird. Man erzielt so bei manchen Küpenfarbstoffen tiefere Färbungen als bei Anwendung von Metallhydroxyd und Hydrosulfit allein. Infolge der neutralen Rk. der Küpe ist das Verf. besonders zum Färben von Wolle und Seide geeignet.

Kl. 8m. Nr. 288899 vom 16/11. 1913. [20/11. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 222191; frühere Zus.-Patt.: 265536 und 274970; C. **1914**. II. 184.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren, um in Wasser unlösliche Farbstoffe in feine Verteilung zu bringen.* An Stelle von Sulfitcelluloseablauge werden *Glycerinpech* oder *Polyglycerine* verwendet.

Kl. 8m. Nr. 288963 vom 30/8. 1914. [30/11. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 283742; früheres Zus.-Pat. 285230; C. **1915**. II. 212.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Färbungen auf der pflanzlichen Faser.* Es hat sich gezeigt, daß sich auch die N-Alkyl- und N-Alkarylderivate von Benzoyl-1,7-aminonaphthol oder dessen im Benzoylrest substituierten Derivaten in ausgezeichneter Weise zur Erzeugung von Färbungen auf der Faser eignen. Die zu verwendenden Benzoyl- usw. -alkyl- und -alkaryl-1,7-aminonaphthole können z. B. durch Einw. von 1 Mol. Benzoylchlorid oder dessen Substitutionsprodd. auf die Alkyl-, bezw. Alkaryl-1,7-aminonaphthole, die ihrerseits durch Alkalischmelze der entsprechenden Monoalkyl-, bezw. Monoalkaryl-1-naphthylamin-7-sulfosäuren erhältlich sind, in Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels und in An- oder Abwesenheit von salzsäurebindenden Mitteln dargestellt werden. Sie bilden in reinem Zustande farblose, krystallinische Körper, in W. swl., in Ätzalkalien ll. *o-Chlorbenzoyläthyl-1,7-aminonaphthol*, farblose Kryställchen, F. 232—233°.

Kl. 12i. Nr. 289064 vom 14/12. 1912. [1/12. 1915].

Humann & Teisler, Dohna b. Dresden, *Verfahren zur Gewinnung von Doppelverbindungen des Aluminiumfluorids und Fluornatriums aus Kieselfluornatrium und Tonerde*, dadurch gekennzeichnet, daß man Tonerde oder Tonerdehydrat, Ton, Kaolin oder Bauxit auf Kieselfluornatrium bei Ggw. von so viel h. W. einwirken läßt, daß die Kieselsäure in kolloidale Lsg. geht, die von den sich zu Boden setzenden Fluorverbb. abgezogen wird.

Kl. 12n. Nr. 288965 vom 5/2. 1914. [29/11. 1915].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines therapeutisch wertvollen Quecksilberjodidpräparates.* Man erhält durch Einw. von wss. Caseinnatriumlsgg. auf Lsgg. von Alkaliquecksilberjodiden und Fällung mit

organischen SS. und darauffolgende Behandlung mit Alkali kolloidale Caseinquecksilberjodidverbb., die sehr rasch wirkende therapeutische Mittel sind, ohne daß sie die bei ähnlichen Mitteln auftretenden intensiven Giftwrkgg. entfalten.

Kl. 12o. Nr. 288966 vom 7/8. 1914. [30/11. 1915].

E. Ritsert, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung nicht zerfließlicher, wasserlöslicher Chlorcalciumverbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man äquivalente oder ähnliche Mengen *Chlorcalciumhydrat* und *Milchzucker* aufeinander einwirken läßt.

Kl. 12q. Nr. 288996 vom 16/2. 1913. [30/11. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von β-Aminoanthrachinonen.* Wenn man Mesohalogenanthracen-β-sulfosäuren mit Ammoniak in Ggw. von Oxydationsmitteln behandelt, so findet ein Ersatz der Sulfogruppe durch die Aminogruppe, sowie eine Oxydation zu Anthrachinonderivaten statt, also eine B. der technisch wichtigen β-Aminoanthrachinone unter Verwendung von in einfacher Weise aus dem Anthracen darstellbaren Ausgangsstoffen. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *2-Aminoanthrachinon* aus *Mesodichloranthracen-2-sulfosäure* und Ammoniak durch Erhitzen mit Kupferoxyd oder Braunstein auf 200°, sowie eines Gemisches von *2,6-* und *2,7-Diaminoanthrachinon* aus einer Mischung von mesodichloranthracen-2,6-disulfosaurem Natrium und mesodichloranthracen-2,7-disulfosaurem Natrium (dargestellt durch Sulfierung von Mesodichloranthracen mittels Oleum) durch Erhitzen mit Ammoniak und Braunstein auf 180°.

Kl. 22a. Nr. 288839 vom 6/2. 1914. [18/11. 1915].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 26/12. 1913 ist beansprucht.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man durch Kupplung der Diazoverbb. von o-Oxyarylcarbonsäureaminoaryliden der allgemeinen Formel: $OH \cdot R \cdot CO \cdot NH \cdot R^1 \cdot NH_2$, wo R und R^1 gleiche oder verschiedene Arylreste oder deren Substitutionsprodd. bedeuten, mit Pyrazolonen und deren Abkömmlingen Farbstoffe erhält, welche Wolle in reinen gelben Tönen anfärben, welche gegen weiße Wolle und Baumwolle walkecht sind und sich mit oxydierend wirkenden Chromsalzen nachbehandeln lassen, ohne daß eine wesentliche Farbtonverschiebung nach Rot hin eintritt. Die zur Verwendung gelangenden o-Oxyarylcarbonsäureaminoarylide können gewonnen werden, indem man die durch Umsetzung von Salicylsäure, deren Homologen u. Substitutionsprodd. mit den Nitroanilinen, deren Homologen und Substitutionsprodd. erhaltenen Arylide mit Reduktionsmitteln behandelt. *Salicylsäure-p-aminoanilid* bildet ein hellgelbes Pulver, in W. swl., l. in Natronlauge mit hellgelber Farbe. Aus der mit überschüssiger Salzsäure durch Erwärmen hergestellten wss. Lsg. scheidet sich das salzsaure Salz beim Erkalten krystallinisch aus. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelviolette Färbung. *Salicylsäure-m-aminoanilid* bildet ein hellgelbes Pulver, l. in Natronlauge mit hellgelber Farbe. Das salzsaure Salz ist bei Ggw. überschüssiger Salzsäure in W. in der Wärme ll. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelviolette Färbung.

Kl. 22a. Nr. 288876 vom 28/11. 1913. [19/11. 1915].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. Main, *Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß die Disazofarbstoffe aus Aminoazokörpern und Aminoaryl-8-oxy-1,2-naphthimidazolsulfosäuren die Eigenschaft haben, nach dem Weiterdiazotieren auf der Faser durch

Entw. mit Phenylmethylpyrazolon, znm Teil auch mit Phenol, Kresol u. Resorcin wertvolle grüne Töne zu liefern. Die Entwicklungen besitzen hervorragende Wasch- und Seifenechtheit, sowie gute Lichtechtheit. Als Anfangskomponenten kommen die verschiedenen Amine der Benzol- und Naphthalinreihe und ihre Sulfosäuren in Betracht, als Mittelkomponenten die kuppelungsfähigen primären Amine mit freier p-Stellung; unter diesen eignen sich besonders Aminokresoläther, α-Naphthylamin und 1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfosäure. Dagegen wird die Verwendung von 1-Amino-2-naphtholäthern oder deren Derivaten ausdrücklich ausgeschlossen. Je nach der Auswahl der Komponenten kann man Farbstoffe erhalten, die mit Phenylmethylpyrazolon gelbstichig grüne bis blaustichig grüne Entwicklungen geben.

Kl. 22a. Nr. 289030 vom 13/4. 1913. [1/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 286091; C. **1915**. II. 567.)

J. R. Geigy, A.-G., Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung sekundärer Disazofarbstoffe*, darin bestehend, daß man zur Herst. sekundärer Disazofarbstoffe die Diazoverbb. der Arylsulfosäureester von Aminonaphtholen, bezw. deren Sulfosäuren mit als Mittelkomponente geeigneten Aminen der Naphthalin-, bezw. Benzolreihe oder deren Sulfosäuren kombiniert und das weiter diazotierte Zwischenprod. mit β-Naphthol oder seinen Sulfosäuren vereinigt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung des *p-Toluolsulfoesters* der *1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure.*

Kl. 22b. Nr. 288824 vom 29/1. 1914. [16/11. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten.* Es wurde gefunden, daß *α-Arylaminoanthrachinone*, bei welchen die p-Stellung im Arylaminrest besetzt ist, beim Behandeln mit oxydierenden Mitteln leicht in wohlcharakterisierte Körper übergehen, die wahrscheinlich als *Carbazolderivate* aufzufassen sind. Die Oxydation kann mit den verschiedenartigsten Mitteln bewerkstelligt werden; es eignen sich Chromsäure, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd, Chlor oder Brom u. andere. Bei Verwendung der Halogene kann außer der Oxydation noch eine Halogenierung eintreten. Wesentlich begünstigt wird das Eintreten dieses Oxydationsvorganges durch das gleichzeitige Vorhandensein einer acylierten Aminogruppe in einer α-Stellung des Anthrachinonmoleküls, so daß in derartigen Fällen die Oxydation bereits durch die Einw. des Luftsauerstoffs stattfindet. Die neuen Prodd. sind als Küpenfarbstoffe oder in Form ihrer Sulfosäuren als saure Wollfarbstoffe von technischer Bedeutung. Die Prodd. unterscheiden sich von den gemäß Patentschrift 251845 (C. **1912**. II. 1506) durch Oxydation der Arylaminoanthrachinone mit unbesetzter p-Stellung dargestellten Diphenylderivaten, z. B. durch eine höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sowie namentlich durch ihr Verhalten gegen salpetersäurehaltige, konz. Schwefelsäure. Die Lsg. der Diphenylderivate in konz. Schwefelsäure nimmt auf Zusatz einer Spur Salpetersäure eine kräftig blaue Färbung an, während die Prodd. des vorliegenden Verf. unter denselben Umständen einen Farbenumschlag nach Violettrot, Braun oder Gelb zeigen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Oxydation von *1-Acetylamino-4-p-tolylaminoanthrachinon*, von *1-Benzoylamino-4-p-tolylaminoanthrachinon* und von *1-Benzoylamino-4,4'-chlorphenylaminoanthrachinon.*

Kl. 22b. Nr. 288825 vom 28/3. 1914. [16/11. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Methylaminoanthrachinonderivaten.* Man erhält beim Behandeln von *Aminoanthrachinonen* mit methylierenden Mitteln bei Ggw. von

starker Schwefelsäure die *Methylaminoanthrachinone* in vorzüglicher Reinheit und Ausbeute. Das Verf. gestattet das Arbeiten in offenen Gefäßen und die Verwendung des billigen Methylalkohols u. liefert nahezu ausschließlich die technisch wertvollen Monomethylverbb. Geht man von den Sulfosäuren der Aminoanthrachinone aus, die den bis jetzt bekannten Methoden der Methylierung völlig widerstehen, so gelangt man unmittelbar zu wertvollen Wollfarbstoffen. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *1-Methylaminoanthrachinon* aus *1-Aminoanthrachinon*, Methylalkohol und 65%ig. rauchender Schwefelsäure bei 200—210°, ferner *1-Methylamino-2-bromanthrachinon* aus 1-Amino-2-bromanthrachinon, Dimethylsulfat und 96%ig. Schwefelsäure bei 185°, von *1,3-Dibrom-2-methylaminoanthrachinon* (krystallisiert aus Eg. in Nadeln) aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon, Methylalkohol und 96%ig. Schwefelsäure bei 170°; aus *Diaminoanthrarufin* wird beim Erhitzen mit Methylalkohol und 96%ig. Schwefelsäure auf 170° *Dimethylaminoanthrarufin* erhalten, metallisch glänzende Prismen (aus sd. Nitrobenzol), Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, nach Zusatz von Borsäure grünstichig blau, Lsgg. in sd. Nitrobenzol, Anilin und Pyridin grünblau. — *p-Diaminoanthrarufinmonosulfosäure* gibt beim Erhitzen mit Methylalkohol und 65%ig. rauchender Schwefelsäure auf 125° einen blauen Wollfarbstoff, dessen gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Borsäure grünstichig blau wird.

Kl. 22b. Nr. 288841 vom 24/5. 1914. [18/11. 1915].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Acridinreihe.* Es entstehen Farbstoffe der Acridinreihe, wenn man Diphenylmethanderivate mit primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen oder deren Derivate mit denjenigen Thioverbb. kondensiert, welche durch Einw. von Schwefel auf m-Diamine, wie z. B. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Diaminoanisol usw. erhalten werden können. Die Herstellung der Farbstoffe kann auch in der Weise geschehen, daß man die Ausgangsstoffe, d. h. einerseits das betreffende Diphenylmethanderivat, andererseits das m-Diamin mit Schwefel in Ggw. geeigneter salzsäureabgebender Mittel, wie z. B. Chlorammonium, salzsaure m-Diamine usw., erhitzt. Die Farbstoffe zeichnen sich, abgesehen von ihren guten Echtheitseigenschaften, durch große Farbstärke aus. Man kann Farbtöne von Gelb und Orangefarben bis Rot und Olive erhalten. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Tetramethyldiaminodiphenylmethan* und von *p,p'-Diaminodi-o-tolylmethan.*

Kl. 22b. Nr. 288842 vom 9/12. 1913. [18/11. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 284181; C. **1915**. I. 1349.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arylidoanthrachinonderivaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der dort genannten Oxazole hier deren Sulfosäuren mit aromatischen primären Aminen umsetzt. Wenn gemäß dem Hauptpatent das sauer substituierte *Oxazol*, welches z. B. aus Benzoylchlorid und *3-Amino-1,2-dioxyanthrachinon* (β-Aminoalizarin) entsteht, mit aromatischen Aminen umgesetzt und sulfiert wird, entstehen Farbstoffe, die sich dadurch unterscheiden, daß sie die Sulfogruppe im anderen Kern enthalten.

Kl. 22b. Nr. 288877 vom 23/6. 1914. [19/11. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 280646; früheres Zus.-Pat. 288665; C. **1915**. II. 1270.)

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, grünstichig blauen Farbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man statt der 1-Amino-4-halogenanthrachinon-2-sulfo-

säuren die 1-Aminohalogenanthrachinon-6- oder -7-sulfosäuren der Patentschrift 114262 (C. **1900**. II. 1143) mit aromatischen Aminen und W. bei Ggw. oder Abwesenheit säurebindender Mittel oder Katalysatoren erhitzt.

Kl. 22b. Nr. 288878 vom 2/5. 1914. [19/11. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung sauerfärbender Wollfarbstoffe der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man in β-Stellung halogenierte p-Aminoarylaminoanthrachinone mit schwefliger S. oder ihren Salzen behandelt. Man gelangt so zu Sulfosäuren der p-Aminoarylaminoanthrachinone, welche sich durch erheblich grünere und klarere Farbtöne von den Ausgangsstoffen unterscheiden. Die Rk. kann im Falle der Verwendung von bereits sulfierten Ausgangsstoffen in W. vorgenommen werden, bei Verwendung der wasserunl. Farbbasen dagegen zweckmäßig in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, wie z. B. A., Pyridin oder Phenol. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *1-Amino-2-brom-4-p-tolylaminoanthrachinonsulfosäure* und von *1-Amino-2-brom-4-p-tolylaminoanthrachinon*.

Kl. 22d. Nr. 288823 vom 27/1. 1914. [16/11. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263382; frühere Zus.-Patt. 265195. 265196. 270401. 277059. 281520. 281521. 282501. 282502 u. 282503; C. **1915**. I. 586.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man schwefelhaltige Küpenfarbstoffe erhält, wenn man Schwefel allein auf halogensubstituierte Chinonarylide, oder Schwefel in Gegenwart von Jod oder ähnlich wirkenden Mitteln, oder auch Schwefel in Form von Halogenschwefel auf Chinonarylide, auch halogensubstituierte Chinonarylide, zweckmäßig in einem Verdünnungsmittel, einwirken läßt. Diese neuen Küpenfarbstoffe enthalten mehr organisch gebundenen Schwefel im Molekül, als die aus den entsprechenden Chinonaryliden gewonnenen Farbstoffe und können als *Chinonthiazine* aufgefaßt werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *2,5-Dichlor-3,6-dianilidochinon*, von *Dianilidochinon*, von *4,4'-Dichlorchinondianilid* u. des Kondensationsprod. aus *α-Naphthochinon* und *1-Aminoanthrachinon*.

Kl. 23a. Nr. 288952 vom 30/3. 1915. [29/11. 1915].

E. Sachse & Co., Leipzig, *Lösungs- und Fixierungsmittel für Geruchs- und Geschmacksstoffe*. Es werden die *Acetylsalicylsäurealkylester* verwendet. — *Acetylsalicylsäuremethylester*, F. 51—52°, Kp.$_9$ 134—136°. — *Acetylsalicylsäureäthylester*, D.^{15} 1,1566, Kp.$_{15}$ 148—150°, l. in 17 Tln. 50%ig. A., l. in 1,5 Tln. 70%ig. A. — *Acetylsalicylsäurepropylester*, D.^{15} 1,1273, Kp.$_6$ 146—147°; l. in 25 Tln. 50%ig. A., l. in 2,8 Tln. 70%ig. A. — *Acetylsalicylsäureisoamylester*, D.^{15} 1,0835, Kp.$_{10}$ 174—175°, l. in 95 Tln. 50%ig. A. oder in 5,8 Tln. 70%ig. A.

Kl. 26d. Nr. 288843 vom 10/7. 1914. [20/11. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 288450; C. **1915**. II. 1063.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Absorption von Kohlenoxyd aus Gasgemischen, die frei von Sauerstoff sind, mittels ammoniakalischer Kupferoxydullösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man beliebige kohlenoxydhaltige Gasgemische verwendet und dabei so große Mengen Sauerstoff zuführt, daß eine weitgehende oder vollständige Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure erfolgt.

Kl. 30h. Nr. 288944 vom 18/2. 1913. [25/11. 1915].

Georg Fendler, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Entwicklung von Kohlen-*

säure für Bäder unter Verwendung von Bicarbonat und Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Bade Calciumsulfat oder Calciumsulfatbildner zusetzt.

Kl. 39b. Nr. 288968 vom 3/6. 1914. [27/11. 1915].
(Die Priorität der österreich. Anm. vom 26/10. 1913 ist beansprucht.)

Hugo Bayer, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzstoffes*, darin bestehend, daß geschwefelte, bei gewöhnlicher Temp. flüssige Öle mit verd. Salpetersäure behandelt werden. Es entsteht ein in der Wärme weicher, in der Kälte dagegen elastischer zäher Körper, der nach dem Auswaschen mit Schwefel ebenso vulkanisiert werden kann wie gewöhnlicher Kautschuk.

Kl. 40a. Nr. 288969 vom 29/7. 1914. [26/11. 1915].

North Kommandit-Gesellschaft, Hannover, *Verfahren zur Gewinnung der in Zirkonverbindungen enthaltenen wertvollen Bestandteile*, dadurch gekennzeichnet, daß man kohlenstoffreichem Eisen eine *Zirkon*verb. bis zur vollkommenen Sättigung des Schmelzflusses zusetzt und dann das metallische Lösungsmittel durch SS. herauslöst oder durch hohe Hitze herausbrennt. Der Rückstand ist ein Prod. mit außerordentlich hoch liegendem F., welches in seinen Eigenschaften sich dem Zirkonmetall nähert und für alle Zwecke wie die verwandten Metalle der Platingruppe gebraucht werden kann.

Kl. 40c. Nr. 288955 vom 28/10. 1911. [30/11. 1915].

Imbert Process Company, New York, *Verfahren und elektrischer Ofen zur Gewinnung von Zink*, dadurch gekennzeichnet, daß die zur B. des Widerstandes dienenden Kohlestücke auf der Sohle des Ofens frei aufgeschichtet werden, die Beschickung in unmittelbare Berührung mit den Kohlestücken gebracht wird, und die entstehenden Zinkdämpfe durch den Widerstand hindurch abgeführt werden.

Kl. 80b. Nr. 288783 vom 13/12. 1913. [16/11. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 284925; C. **1915**. II. 254.)

Paul Frank, Hamburg, *Verfahren der Herstellung einer festhaftenden, gegen chemische und mechanische Einwirkung und Wasserdruck widerstandsfähigen Schicht auf Mauerwerk und anderen Gegenständen, insbesondere solchen aus Kunststeinmasse und Beton.* Das Verf. besteht darin, daß auf einer Seite eines Papierblattes o. dgl. mittels Klebstoffes Körner aus Asphalt o. dgl. oder Formkörper, wie z. B. Eisenstückchen, kleine Plättchen, die mit hervorstehenden Teilen oder Widerhaken versehen sind, oder breitköpfige Nägel befestigt und mit einer Mörtelschicht bedeckt werden, die mit einer noch formbaren Mörtelschicht auf Mauerwerk o. dgl. verbunden wird, worauf das Papierblatt u. der Klebstoff beseitigt u. an deren Stelle eine Schutzschicht, z. B. aus Asphalt, aufgetragen wird, die mit den Haftkörpern in Verb. steht.

Kl. 80b. Nr. 288816 vom 21/2. 1914. [18/11. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 284925; s. vorst. Ref.)

Paul Frank, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer festhaftenden, gegen chemische, bezw. mechanische Einwirkung widerstandsfähigen Schicht auf Mauerwerk und anderen Gegenständen, insbesondere solchen aus Kunststeinmasse und Beton.* Es werden über die ganze abzudichtende Fläche verteilt bestimmte Fremdkörper, wie durchlöcherte Platten, prismen-, stangen- oder streifenförmige Körper aus Asphalt u. dgl. oder mit Asphalt umhüllte Stricke in den Auftragmörtel eingebettet, worauf des weiteren gemäß dem Hauptpatent verfahren wird.

Schluß der Redaktion: den 27. Dezember 1915.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 3.** **19. Januar.**

Anorganische Chemie.

H. C. Dickinson und **N. S. Osborne**, *Die spezifische Wärme und die Schmelzwärme von Eis.* Es sind Messungen mittels eines Aneroidcalorimeters (d. h. ohne Anwendung einer bewegten Calorimeterflüssigkeit) ausgeführt worden zur Herst. von Tabellen für die *Gesamtwärme* von *Eis* und *Wasser* im Bereich des *Gefrierpunktes.* Bei der Best. der spez. Wärme S hat sich für Tempp. zwischen —40 und —0,05° in 20°-Cal. bei jeder Temp. Θ die Formel ergeben:

$$S = 0{,}5057 + 0{,}001863\,\Theta - 79{,}75\,\frac{l}{\Theta^2},$$

wobei die Konstante l den Wert des Anfangsgefrierpunktes bedeutet. Für reines Eis nähert sich der Wert der Formel: $S = 0{,}5057 + 0{,}001863\,\Theta$. Die Beststs. der Schmelzwärme ergeben im Mittel 79,75 20°-Calorien für das Gramm. In einer Tabelle zum Gebrauch für die Praxis sind die Gesamtwärmen von Eis u. W. bei Tempp. zwischen —20° F. und +100° F. zusammengestellt. (Journ. Franklin Inst. **179**. 489—91. April 1915.) JUNG.

O. D. von Engeln, *Experimentelle Studien und Beobachtungen über die Struktur des Eises.* Über die Experimente ist bereits berichtet worden (Zeitschrift für Gletscherkunde **9**. 81—139), dieselben bilden die Fortsetzung von TARR u. RICH begonnener Arbeiten (ebenda **6**. 225—49). Es handelte sich darum, einen Einblick in die Struktur u. Bewegung des Gletschereises zu gewinnen. In der Hauptsache wurden freistehende Eiswürfel und in Metall eingeschlossene Eiszylinder unter Druck gebracht, u. die erfolgenden Deformationen u. Umkrystallisationen studiert. Wegen der Resultate muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **40**. 449—73. Nov. 1915. CORNELL University.) ETZOLD.

F. Raschig, *Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure durch Jod.* (Vgl. SOMMER, PINCAS, S. 35.) *Jod* wirkt auf *Natriumazid* in neutraler oder essigsaurer Lsg. nicht ein; nach Zusatz eines größeren Krystalles $Na_2S_2O_3$ wird das Azid nach der Formel: $2N_3Na + 2J = 3N_2 + 2NaJ$ zers.; durch Messung des N kann *N_3H bestimmt* werden. Die Angabe von SOMMER und PINCAS, daß die aus Jod und Thiosulfat entstehende Tetrathionsäure die Oxydation von N_3H durch J stark beschleunige, ist nicht richtig. Die Tetrathionsäure wirkt nicht als Katalysator, da bei Zugabe von N_3Na zu einem Gemisch von $^1/_{10}$-n. Thiosulfat u. $^1/_{10}$-n. Jodlsg. keine N-Entw. beobachtet wurde. Unter *Katalyse* hat man also nicht nur Beschleunigung von Rkk. zu verstehen, sondern auch Auslösung von solchen, die ohne Katalysator ganz ausbleiben. Statt des Krystalles kann man auch eine Thiosulfatlsg. tropfenweise unter Umrühren zufließen lassen; die katalytische Wrkg. jedes Tropfens hört aber bald auf infolge der B. von Tetrathionat. Das Thiosulfat bildet zunächst nach der Formel: $Na_2S_2O_3 + J_2 = NaJ + NaJS_2O_3$ *Jod-*

natriumthiosulfat, dieses wirkt, z. B. bei Titration von J mit $Na_2S_2O_3$, auf ein zweites Molekül Thiosulfat ein: $NaJS_2O_3 + Na_2S_2O_3 = NaJ + Na_2S_4O_6$. Durch Verss. konnte tatsächlich nachgewiesen werden, daß aus 1 Mol. Thiosulfat und 2 Atomen J zuerst eine Verb. entsteht, die N_3Na unter lebhafter N-Entw. angreift. $NaJS_2O_3$ muß die Eigenschaft haben, sein J an das Na des Azids abzugeben. Der zurückbleibende einwertige Rest NaS_2O_3 würde unter normalen Bedingungen $Na_2S_4O_6$ bilden. Ist aber J im Überschuß vorhanden, so bildet er wieder $NaJS_2O_3$, das dann erneut auf NaN_3 einwirkt. Als Katalysator ist also NaS_2O_3 anzusehen. Ist kein N_3Na vorhanden, so zerfällt $NaJS_2O_3$ in J und $Na_2S_4O_6$. Freie Mineralsäuren verhindern die beschriebene Oxydation des N_3Na. Bei dieser Oxydation bildet sich etwas H_2SO_4, und sobald die Fl. sauer geworden ist, hört die Einw. von J auf Azid auf. Bei Zugabe von Na-Acetat spaltet sich die Azidlösung quantitativ, wodurch eine *Bestimmung von N_3H* ermöglicht wird. Zugabe eines Thiosulfatkrystalles ist dem Zutropfenlassen der Thiosulfatlsg. vorzuziehen. — In gleicher Weise verhalten sich *Azide gegen Brom*. Eine N_3Na-Lsg., mit Na-Acetat und Bromwasser versetzt, hält sich lange Zeit unverändert, aber auf Zusatz eines Thiosulfatkrystalles tritt sofort starke N-Entw. ein. Es muß also die Existenz eines *Bromnatriumthiosulfats* angenommen werden. — Ein Krystall von *Natriumsulfid*, $Na_2S,9H_2O$, löst in einer mit S. versetzten Azidlsg. dieselbe Erscheinung aus wie Thiosulfat. Die Erklärung würde sein, daß zuerst (nach der Formel: $Na_2S + J_2 = NaJ + NaJS$) *Jodnatriumsulfid* entsteht, welches an Azide J abgibt unter B. des als Jodüberträger wirkenden einwertigen Restes NaS. — $SnCl_2$, $FeSO_4$ und arsenige S., sowie Bisulfit und Sulfit besitzen nicht die Fähigkeit, J auf Azide zu übertragen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2088—92. 11/12. [27/9.] 1915.) SCHÖNFELD.

Otto Ruff, *Antimonpentachlorid und Jod.* (Bearbeitet von **J. Zedner** und **Leopold Hecht**.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4021; C. **1909**. II. 1961 und Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 70; C. **1915**. II. 311). Beim Mischen von pulverförmigem *Jod* mit *$SbCl_5$* unter Umrühren bei Zimmertemperatur tritt eine von lebhafter Erwärmung begleitete Rk. ein. Beim Mischen von 10 g $SbCl_5$ mit 4,3 g Jod beobachtet man eine maximale Temperaturerhöhung um ca. 15°. Das Gemisch wird während des Umrührens breiartig u. nach ca. 2 Stdn. fest. Es besteht dann aus glänzenden, blauschwarzen Prismen u. aus farblosen Kryställchen des *$SbCl_3$*. Die Abscheidung des $SbCl_3$ unterbleibt bei Verwendung von weniger als 1,5 g J auf 10 g $SbCl_5$, diejenige der Prismen bei weniger als 0,15 g J auf 10 g $SbCl_5$. Die Reaktionsmasse wurde bei 30—35° und 15 mm Druck in einem Fraktionskölbchen sublimiert. Es schieden sich die blauschwarzen Krystalle ab, die Vorlage enthielt *Monochlorjod* u. etwas *Trichlorjod*. Im Rückstand hinterblieb eine braunrote, von farblosen Krystallen durchsetzte, bei Zimmertemp. erstarrende Fl. Der schwerer flüchtige Teil der dunklen Krystalle hatte die Zus. *$SbCl_5$, 2 JCl*. Der leichter flüchtige Teil dieser Krystalle war nicht einheitlich; er enthielt etwa 36,1% $SbCl_5$, 2 JCl, 18,7% $SbCl_5$ u. 43,4% JCl_3 (?). Beim Erhitzen des Rückstandes auf über 60° bei 20 mm Druck bleibt fast reines $SbCl_3$ zurück, während JCl u. Chlorjodverbb. abdestillieren. Verwendet man mehr als 1 g-Atom J auf 1 Mol. $SbCl_5$, z. B. 2 g-Atome, so geht die Reduktion des $SbCl_5$ weiter; es entsteht mehr $SbCl_3$ und Chlorjod und weniger von den dunklen Krystallen; letztere hatten (nach Sublimation) die Zus. $SbCl_5$, 3 JCl. Zwecks Sicherstellung der Chlorjodverbb. des $SbCl_5$ wurde das *Temperaturkonzentrationsdiagramm $SbCl_5$ + JCl* untersucht (vgl. im Original). Aus den Schmelz- u. Erstarrungskurven ergibt sich das Vorhandensein von mindestens 2 Verbb.: *$SbCl_5$, 2 JCl* und *$SbCl_5$, 3 JCl*. Diese Verbb. bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen und sind swl. in $SbCl_5$ oder JCl. Die

beiden Verbb. bilden derbe Prismen oder Nadeln und sind im auffallenden Licht blauschwarz oder dunkelviolett (wie Jod), im durchfallenden rotorange. Sie schm. beide bei ca. 62—63° und geben beim Erhitzen einen Dampf, der mehr JCl als $SbCl_5$ enthält; sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, rauchen an der Luft; ll. in k. W. mit der Farbe von jodhaltigem HJ, ll. mit brauner Farbe in CCl_4 u. Chlf.; wl. in $SbCl_5$ und JCl. Die Verbb. sind in der $SbCl_5$-Lsg. weitgehend dissoziiert, desgleichen im Schmelzfluß. — Die Rk. $SbCl_5 + J$ kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$SbCl_5 + 2J = SbCl_3 + 2JCl; \quad 2SbCl_5 + 2J = SbCl_5, 2JCl + SbCl_3;$$
$$3SbCl_5 + 4J = SbCl_5, 3JCl + SbCl_3 + JCl.$$

Außer den erwähnten Verbb. enthält das Reaktionsprod. auch Trichlorjod und etwas SbJ_3. Die Schmelzen scheinen auch ein *Antimonchlorjodid* zu enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2068—76. 11/12. [18/11.] 1915. Anorg. u. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule. Danzig.) SCHÖNFELD.

J. Boes und **H. Weyland**, *Über Aluminiumlegierungen und ihre Brauchbarkeit für Feldflaschen und Kochgeschirre.* Es sollte ein Beitrag zur Aufklärung des verschiedenen Verhaltens von Al-Blechen chemischen Einflüssen gegenüber gebracht werden. Wie LE CHATELIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 650; C. **1911**. I. 1276) führen Vff. die Zersetzungserscheinungen des Al auf elektrische Ströme zurück. Zu den Verss. dienten Al-Legierungen, die schon seit einer Reihe von Jahren zu den verschiedensten technischen Zwecken, auch besonders im Apparatebau, verwendet worden waren; ihre Zus. war (%):

Al	Cu	Fe	Ni	Mg	Ca	Si
97,49	1,28	0,55	—	—	Spur	0,43
96,98	1,75	0,53	—	—	Spur	0,52
95,60	3,08	0,50	—	—	Spur	0,39
96,66	0,16	1,70	0,97	0,06	—	0,07
—	0,15	1,79	0,93	—	—	0,06
95,81	0,12	2,54	0,48	0,21	—	0,07
—	0,16	2,63	0,42	0,20	—	0,08.

In Berührung mit einer als Elektrolyt wirkenden Fl. werden die verschiedenen Metalle einer solchen Legierung zu Polen einer kurz geschlossenen elektrischen Batterie und müssen sich gemäß der Größe ihres elektrischen Lösungsdruckes auflösen. Der Lösungsvorgang kommt für das einzelne Metall zum Stillstande, wenn der osmotische Druck der Metallsalzlsg. dem Lösungsdrucke des Metalles gleich wird. Eine Grenze würde bald erreicht sein, wenn die gebildeten Metallsalze beständig wären. Da aber meist nur Salze schwacher SS. — CO_2 oder schwache Pflanzensäuren — in Frage kommen, so erleiden sie bald eine hydrolytische Spaltung, die zur Ausfällung der Metalloxyde oder Oxydhydrate führt. Deshalb kommt der Lösungsvorgang theoretisch erst nach völliger Auflösung des Metalles zum Stillstande, wobei natürlich die oftmalige Erneuerung des Elektrolyten Voraussetzung ist. Diese ist aber bei Benutzung der Gefäße als Feldflaschen sichergestellt. Bei Ggw. verschiedener Metalle wird also zuerst das mit dem größten Lösungsdrucke gel., nach dessen Lsg. das mit dem zweitgrößten usw. Die angestellten Verss. entsprachen dieser Darst. Wegen der Einzelheiten der Erörterungen muß auf das Original verwiesen werden. Vff. folgern aus ihren Unterss., daß Al-Legierungen zur Herst. von Feldflaschen und Kochgeschirren gänzlich unbrauchbar sind; für derartige Zwecke sollte ein Al von möglichst hoher technischer Reinheit verwendet werden. Sollte das Fe in technischen Blechen nicht gänzlich aus-

geschlossen werden können, so dürften doch keineswegs Metalle, wie Ni und Cu, darin geduldet werden. Behördlich wird mit Recht für das verwendete Al ein Reingehalt von mindestens 98% vorgeschrieben; diese Forderung dürfte mit dem Fortschreiten der Technik eher noch erhöht werden. Im besonderen müßte noch verlangt werdeu, daß im Al weder Mg und Metalle von noch größerem Lösungsdrucke als dieses, noch auch solche von geringerem Lösungsdrucke als Fe enthalten wären. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 300—305. 15/10. [26/8.] 1915.) RÜHLE.

G. K. Burgess und **I. N. Kellberg**, *Elektrischer Widerstand und die kritischen Gebiete des reinen Eisens.* (Auszug.) Die Vff. haben den elektrischen Widerstand reinen Eisens zwischen 0 und 950° bestimmt. (Journ. Franklin Inst. **178**. 634—35. November 1914.) JUNG.

W. I. Baragiola, *Zur Reindarstellung von Uran und anderen Metallen.* Vf. weist im Anschluß an die Mitteilungen von LELY und HAMBURGER (Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 209; C. **1914**. II. 200) darauf hin, daß er bereits 1903 und 1904 als Assistent von W. A. KAHLBAUM Uran in ganz ähnlicher Weise dargestellt habe. — Ferner erwähnt Vf., daß reines *Kupfer*, welches mindestens zehnmal im Vakuum der Hg-Pumpe ganz langsam destilliert worden war, nur noch eine schwach rosa Farbe zeigte. Auch *Gold* hatte nach mehrfacher Dest. im Vakuum etwas von seiner gelben Farbe eingebüßt. KAHLBAUM vermutete, daß reines Cu gleich den anderen Metallen weißgrau sei. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **53**. 477—78. 26/8. 1915. Wädenswil.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Frank Edwin Weston, *Die Darstellung von Äthylbromid.* Zu der k. Mischung von 1 Mol. absol. A., 5—10% W., 1 Mol. konz. H_2SO_4 und 5% Überschuß an H_2SO_4 gibt man 1 Mol. grob gepulvertes NaBr; dieses Gemisch erhitzt man zunächst im Wasserbade, dann im Sandbade in einem weithalsigen Kolben, der mit einem guten Kühler verbunden ist; das Ende des Kühlers taucht in das in der Vorlage befindliche W. Das Wasserbad wird langsam angeheizt; eine Steigerung der Temp. soll immer nur eintreten, wenn die B. des C_2H_5Br nachläßt. Das Prod. wird von der wss. Schicht getrennt, mit sehr verd. Na_2CO_3 und W. gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Ausbeute 80—90%. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1489—90. Oktober [23/7.] 1915. London. Regent Street. Polytechn. Chem. Abt.) FRANZ.

Hj. Mandal, *Beitrag zur Kenntnis der Äthylaminochromverbindungen.* Es sind nur wenige *Chromiake* und *Kobaltiake* bekannt, die im Komplex *aliphatische Monamine* anstatt NH_3 enthalten. Vf. untersuchte einige *äthylamin*haltige Chromiake. Verbb. der *Chloropurpureo*reihe, u. zwar *Chloropentaäthylaminochromiverbb.* wurden auf folgendem Wege erhalten. Sublimiertes $CrCl_3$ wurde unter starker Kühlung mit wasserfreiem Äthylamin behandelt. Beim Verdunsten der wss. oder alkoh. Lsg. des gebildeten roten Pulvers krystallisierte *Chloropentaäthylaminochromichlorid* aus; rot, ll. in W. Die Rkk. sind denen der Purpureochromoverbb. sehr ähnlich. *Chloroplatinat*, seidenglänzender, chamois gefärbter Nd. *$HgCl_2$*, *Kaliummercuribromid* und *-jodid* geben Ndd. der entsprechenden Doppelverbb. $K_2Cr_2O_7$ fällt das *Bichromat*, goldgelb. *Pikrat*, *Dithionat* und *Phosphormolybdänat* sind swl. Mit $K_4(CN)_6Fe$, $K_3(CN)_6Fe$, H_2SiF_6, $Na_4P_2O_7$, $(NH_4)_2C_2O_4$ wurde kein Nd. erhalten. Durch Fällen der konz. Chloridlsg. mit KJ oder KBr sind das Jodid, bezw. Bromid

dargestellt. Aus dem rohen Reaktionsprod. von $CrCl_3$ und $C_2H_5NH_2$ wurde mit konz H_2SO_4 ein saures *Sulfat* dargestellt; die Lsg. dieses Salzes gibt mit KJ einen Nd. von braunen, metallglänzenden Krystallen. Durch Behandeln des Chlorids mit Ag_2O gelangt man in die den *Roseo*verbb. analoge *Aquopentaäthylaminochromireihe.* Diese Verbb. geben mit $K_3(CN)_6Fe$ ein krystallinisches, unl. Ferricyanid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2055—57. 11/12. [5/11.] 1915. Lab. d. Univ. Upsala.) SCHÖNFELD.

Carl Neuberg, unter Mitwirkung von **W. Oertel** und **B. Rewald**, *Über die Umwandlung der Zucker in Methylglyoxal.* Zu den früher (vergl. NEUBERG und REWALD, Biochem. Ztschr. **71**. 144; C. **1915**. II. 882) bereits daraufhin untersuchten Zuckern tritt noch das *Dioxyaceton*; 2 g davon wurden mit 100 ccm 10%ig. NH_3 und 6 ccm Phenylhydrazin in der Druckflasche erwärmt. Nach 5 Stunden hatten sich bereits 3,8 g *Methylglyoxalosazon*, $C_{15}H_{16}N_4$, abgeschieden, das nach dem Umkrystallisieren F. 147—148° ergab. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1915**. 607—16. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. des Kaiser WILHELM-Inst. für experimentelle Therapie.) RÜHLE.

Karl Lederer, *Darstellung aromatischer Tellurverbindungen.* Der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1346; C. **1915**. II. 784) hat bei der Einw. von Telluridihalogeniden auf Phenylmagnesiumbromid neben dem Diphenylditellurid das Diphenyltellurid erhalten. In analoger Weise werden die o- und p-Tolylverbb. dargestellt; die entsprechenden Ditelluride werden nur in harziger Form gewonnen. ROHRBAECH (LIEBIGS Ann. **315**. 9; C. **1901**. I. 688) hat ein Anisol- u. Phenetoltellurid durch Reduktion der entsprechenden Chloride mittels Zn in Bzl. dargestellt. Dieselbe Verb. erhielt der Vf. durch Reduktion der Chloride mittels Natriumbisulfid. Die von ROHRBAECH reduzierten Chloride wurden von RUST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2828; C. **98**. I. 124) durch Einw. von Tellurtetrachlorid auf Anisol, bezw. Phenetol erhalten und von ROHRBAECH als p-Verbb. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeCl_2$, bezw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeCl_2$ formuliert. Nach der Ansicht des Vfs. entstehen bei der Einw. von $TeCl_4$ auf Phenetol das Di-p-phenetyltelluroniumdichlorid und auf Anisol die entsprechende Anisylverb. ROHRBAECH erhielt beim Erhitzen des Dichlorids der Phenetylverb. im Rohr auf 200° neben Tellur ein bei 212—215° sd. Öl; denselben Siedepunkt besitzt das p-Chlorphenetol. Bei der Einw. von Telluridibromid auf p-Anisylmagnesiumbromid erhielt der Vf. eine ganz andere Verb.; die von ROHRBAECH u. RUST dargestellten Verbb. sind keine p-substituierten Derivate; höchst wahrscheinlich sind sie Methylenverbb. von der Form $(C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2)_2TeCl_2$. Kocht man nämlich die von ROHRBAECH dargestellte Telluridverb. mit CH_3J und führt das erhaltene Jodid in das Pikrat über, so erhält man eine Telluroniumverb., die neben dem Anisolradikal zwei Methylgruppen enthält. Die von dem Vf. kürzlich beschriebenen $HgCl_2$- und $HgBr_2$-Doppelsalze des Di-p-anisyltellurids waren Derivate des von ROHRBAECH dargestellten Tellurids; es handelt sich hier demnach nicht um p-Anisylverbb. — *Di-p-tolyltellurid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te$. Aus p-Tolylmagnesiumbromid in Ä. mittels $TeBr_2$ oder TeJ_2 neben dem entsprechenden Ditellurid. Zur Reinigung führt man das rohe Tellurid in das Dibromid über und reduziert letzteres in W. mittels Natriumsulfit. F. 69—70°, $Kp._{18}$ 211—212°. — *Di-o-tolyltellurid.* Aus o-Tolylmagnesiumbromid in Ä. mittels $TeBr_2$ oder $TeCl_2$ neben dem entsprechenden Ditellurid. Die Isolierung u. Reinigung erfolgt über das Dibromid. F. 37—38°; $Kp._{15}$ 202—203°. — *Dianisoltellurid.* Man erwärmt $TeCl_4$ mit Anisol auf dem Wasserbade, löst das Reaktionsprod. in NaOH und reduziert nach der Entfernung des überschüssigen Anisols mit Natriumhydrosulfit. Dunkelrote, metallglänzende Nadeln aus PAe., F. 50°. — *Diphenetoltellurid.* Man erhitzt $TeCl_4$ mit Phenetol auf dem Wasserbade, löst das Reaktionsprod. in NaOH und reduziert

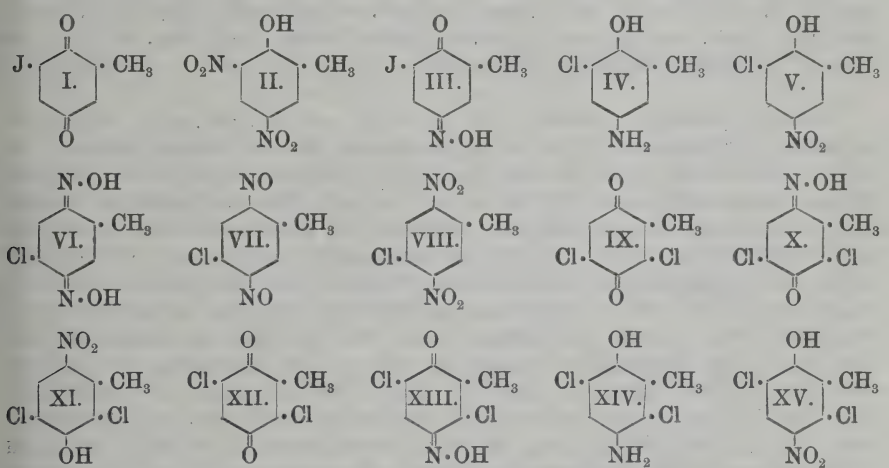
nach Entfernung des überschüssigen Phenetols mit Natriumhydrosulfit. Orangegelbe Blättchen aus A., F. 64°. — Kocht man das Dianisoltellurid mit CH_3J und setzt das Reaktionsprod. in wss. Lsg. mit Pikrinsäure um, so erhält man ein Pikrat $C_7H_8O \cdot Te(CH_3)_2, C_6H_3O_7N_3$, das sich aus A. in gelben, bei 126—127° schmelzenden Krystallen abscheidet. In dieser Verb. dürfte ein *Anisoldimethyltelluroniumpikrat* vorliegen. Die Abspaltung eines Anisolradikals spricht dafür, daß das Tellur aliphatisch gebunden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2049—55. 11/12. [11/10.] 1915. Brüssel.) SCHMIDT.

Frédéric Reverdin, *Nitrierung des Diäthyl-m-phenetidins.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 278—82. 20/5. 1915. — C. **1915**. II. 1185.) DÜSTERBEHN.

F. Kehrmann, *Zur Stereochemie der Chinonoxime. VII. Über die Monoxime der 3-Halogentoluchinone.* (Mit **F. Mußmann** und **C. Facchinetti**.) (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. **310**. 89; C. **1900**. I. 253.) KEHRMANN und MUSZMANN haben das Monoxim des 3-Jodtoluchinons (I.) durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Chinon in A. dargestellt und durch Überführung in das Dinitro-o-kresol (II.) nachgewiesen, daß ihm die Formel III. zukommt. Es konnte weder ein Dioxim dargestellt werden, noch ließen sich raumisomere Formen beobachten. In analoger Weise lassen sich das 3-Chlortoluchinon und das 3-Bromtoluchinon in Oxime überführen. Auch hier entstehen ausschließlich die begünstigten Monoxime (entsprechend Formel III.); die Acetylderivate der letzteren existieren in je zwei, wahrscheinlich raumisomeren Formen, von welchen jeweils das eine, als äußerst labil, nicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Eine Oximierung des zweiten Chinonsauerstoffs gelingt nicht.

3-Chlortoluchinon (entsprechend Formel I.). Man läßt auf o-Kresol in Eg. die für die B. von Dichlorkresol berechnete Menge Cl einwirken und oxydiert das erhaltene Dichlorkresol in Eg. mit einer Lsg. von $Na_2Cr_2O_7$ in 60%ig. Essigsäure. — *3-Chlortoluchinonoxim.* $C_7H_6O_2NCl$ (entsprechend Formel III.). Aus dem Chinon in A. mittels salzsauren Hydroxylamins in W. auf dem Wasserbade. Hellgelbe Blättchen aus A.; wl. in W. und sd. Lg., ll. in A., Bzl., Eg.; l. in verd. Laugen mit grünlichgelber Farbe. — *Acetylderivat*, $C_9H_8O_3NCl$. Aus dem Oxim mittels Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Es wird beim Umkrystallisieren aus Lg. in zwei Formen erhalten, nämlich hellgelben Nadeln vom F. 72° und bernsteingelben Prismen vom F. 62°. Nur die ersten lassen sich in reinem Zustande gewinnen und scheinen demnach die stabilere Modifikation zu sein. — *Aminochlorkresol* (IV.). Aus dem Oxim in A. mittels $SnCl_2$ + konz. HCl. Fast farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 137°; l. in W., A., Ä., bräunt sich an der Luft. — *HCl-Salz.* Farblose Blätter. — *Nitrochlorkresol*, $C_7H_6O_3NCl$ (V.). Aus dem Oxim mittels verd. HNO_3 (D. 1,1). Hellgelbe Prismen aus Lg., F. 122°; [kaum l. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Eg., Lg.; l. in verd. Laugen. — *3-Bromtoluchinon.* Aus Dibrom-o-kresol analog dem Chlortoluchinon. Orangegelbe Nadeln aus A.; F. 93,5°. — *3-Bromtoluchinonmonoxim.* Gelbe Blätter aus Bzl. Durch Acetylieren entstehen zwei *Acetylderivate*, von welchen das allein einheitlich zu erhaltende stabilere bei 74°, das andere noch unreine bei 71° schmilzt. — *Aminobromkresol*, C_7H_8ONBr (entsprechend Formel IV.). Bei der Reduktion des Oxims mittels $SnCl_2$ + HCl. Fast farblose Nadeln aus Bzl. F. 142°. — $C_7H_8ONBr \cdot HCl$. Farblose Nadeln, ll. in W. — *Acetylderivat.* Farblose Nadeln aus Bzl., F. 165°. — *Nitrobromkresol*, $C_7H_4O_3NBr$ (entsprechend Formel V.). Aus dem Oxim mit verd. HNO_3 (D. 1,1) oder aus dem p-Nitro-o-kresol in Eg. mittels Br. Citronengelbe Prismen aus Lg., F. 120,5°; ll. in organischen Solvenzien; ll. in verd. Laugen. — *Dinitro-o-kresol* (II.). Aus dem Bromtoluchinonoxim mittels HNO_3 (D. 1,2) auf dem Wasserbade.

VIII. Über das Dioxim des 4-Chlortoluchinons und die Monoxime des 4,6-Dichlortoluchinons und des 3,6-Dichlortoluchinons (Mit **Giuseppe Silva** und **Cornelius Kèleti.**) Im Anschluß an die Unterss. von KEHRMANN, RUST und TICHVINSKY (LIEBIGS Ann. **303**. 1; C. **98**. II. 1262) wird das 4-Chlortoluchinondioxim und die Einw. von Hydroxylamin auf das 4,6-Dichlortoluchinon untersucht, sowie in Fortführung der oben beschriebenen Arbeiten von FACCHINETTI das 3-Chlortoluchinon durch Anlagerung von HCl in das 3,6-Dichlortoluchinon übergeführt u. dessen Oximierung studiert. Als gemeinsames Resultat aller bisherigen Arbeiten ist hervorzuheben, daß sich ganz allgemein die Oximierungsregel der Chinone bestätigt hat. Ein neuer Fall von Raumisomerie wurde nicht aufgefunden. — *4-Chlortoluchinondioxim* (VI.). Aus den beiden Modifikationen des 4-Chlortoluchinons in sd. A. mit salzsaurem Hydroxylamin unter zeitweiser Neutralisation der entstehenden HCl durch Soda. Hellgelbe Krystallkörner aus Alkohol und Essigsäure, bräunt und zers. sich gegen 240°; unl. in W.; l. in NaOH mit rötlichgelber Farbe.



— *Na-Salz.* Goldgelbe, prismatische Krystalle. — *Diacetat*, $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl$. Farblose Prismen aus Eg., zersetzt sich bei etwa 185° nach vorhergegangener Braunfärbung. — *Diaminochlortoluol*, $C_7H_9N_2Cl$. Aus dem Dioxim mittels $SnCl_2$, HCl u. Alkohol. — *Dichlorhydrat*, $C_7H_9N_2Cl \cdot 2HCl$. Fast farblose Krystalle. — *Diacetat*, $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$. Farblose Nadeln aus A. — *Dinitrosochlortoluol* (VII.). Aus dem Oxim in verd. alkal. Lsg. mittels einer alkal. Ferricyankaliumlsg. Citronengelbes Pulver; zers. sich gegen 163—165°; unl. in W., unl. in Laugen; läßt sich nicht ohne Zers. umkrystallisieren; geht durch Reduktionsmittel zunächst in das Dioxim und dann in das Diamin über. — *Dinitrochlorkresol* (VIII.). Beim Erwärmen der Dinitrosoverb. mit konz. HNO_3. Gelbe Prismen aus Lg., F. 107°. — *4,6-Dichlortoluchinon* (IX.). Man führt das 4-Chlortoluchinon mittels HCl in das Dichlortoluhydrochinon über und oxydiert dieses in 50%ig. Essigsäure mit $Na_2Cr_2O_7$. Bei dieser Reaktionsfolge entstehen als Nebenprodd. die entsprechenden Trichlorderivate. Goldgelbe, blätterige Krystalle aus A., swl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Eg. — *4,6-Dichlortoluchinonoxim* (X.). Aus dem Chinon in A. mittels salzsauren Hydroxylamins in wenig W. auf dem Wasserbade. Hellgelbe Nadeln. — *Benzoylderivat*, $C_{14}H_9O_3NCl_2$. Krystalle aus A., F. 154°. — *Dichlornitro-m-kresol* (XI.). Aus dem Oxim mittels verd. HNO_3 (D. 1,1) auf dem Wasserbade. Hellgelbe Nadeln aus Lg., F. 128°; zers. sich bei wenig höherer Temp. — Bei der Reduktion des Oxims mit $SnCl_2$ + HCl entsteht 4,6-Dichlorhydrotoluchinon. — *3,6-Dichlortoluchinon* (XII.).

Aus 3-Chlortoluchinon analog dem 4,6-Dichlortoluchinon neben etwas Trichlorderivat. Goldgelbe Prismen mit Krystallalkohol aus A., F. 67°. Aus der heiß gesättigten alkoh. Lsg. dieser Prismen krystallisieren alkoholfreie, luftbeständige Blätter, die bei 76° schm. und bei längerem Verweilen in der Mutterlauge verschwinden, um durch Prismen ersetzt zu werden; wl. in W., sll. in A., Eg., Bzl. — *3,6-Dichlortoluhydrochinon*, $C_7H_6O_2Cl_2$. Aus dem Chinon in A. mittels SO_2. Nadeln, F. 85°. — *Diacetat*, $C_{11}H_{10}O_4Cl_2$. Prismen oder Nadeln aus A., F. 110,5°. — *3,6-Dichlortoluchinonoxim* (XIII.). Aus dem Chinon mittels salzsaurer Hydroxylamins in wss.-alkoh. Lsg. in Ggw. von Soda. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 135°; zers. sich gleich nach dem Schmelzen; kaum l. in W., ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. — *Acetylverb.*, $C_9H_7O_3NCl_2$. Rhombische (JERSCHOFF) Prismen aus Bzl., F. 85°. — *Dichloraminokresol* (XIV.). Aus dem Oxim in A. mittels $SnCl_2$ + konz. HCl. Nadeln aus Bzl., F. 128°. — *Diacetylverb.* Nadeln, F. 129°; ll. — *Dichlornitrokresol* (XV.). Aus dem Oxim mittels verd. HNO_3 (D. 1,1). Hellgelbe Krystalle aus Lg., F. 135°; kaum l. in W., sonst meist ll. — *Acetylverb.*, $C_9H_7O_4NCl_2$. Gelblichweiße Nadeln aus Bzl. und Lg., F. 98°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2021 bis 2035. 11/12. [28/10.] 1915. Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Eustace Ebenezer Turner, *Das Verhalten von Nitrilen gegen magnesiumorganische Verbindungen.* 2,6-Diäthoxybenzonitril ist ein schönes Beispiel für sterische Hinderung, denn es wird durch GRIGNARDsche Verbb. nicht verändert, während Benzonitril sehr lebhaft mit diesen reagiert. Behandelt man nach BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 38; C. **1901**. I. 298) Phenylacetonitril mit p-Tolylmagnesiumjodid, so erhält man nur höchstens 10% Ausbeute an p-Tolylbenzylketon; viel ergiebiger ist die Rk. zwischen p-Tolunitril und Benzylmagnesiumchlorid in Ä. Dieselbe Rk. führt, wenn man das Nitril in Xylol löst, zu p-Tolyl-α,β-diphenyläthylketon, dessen Konstitution durch die Synthese aus Natrium-p-tolylbenzylketon und Benzylchlorid bewiesen wird. — Zur Darst. von *2,6-Diäthoxybenzonitril* trocknet man den aus KCN und m-Dinitrobenzol in A. entstehenden schwarzen Nd. an der Luft und zieht ihn im Soxhlet mit Ä. aus. — *p-Tolylbenzylketon*, aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ (1,9 g Mg, 18 g Benzylchlorid) in 50 ccm Ä. und 6,5 g p-Tolunitril in 50 ccm Ä. bei 4-stdg. Erhitzen, Krystalle aus A., F. 110°; reagiert nicht mit Phenylhydrazin; *Oxim*, F. 124°. — *Verb.* $C_{29}H_{28}N_2$, aus 2 g p-Tolylbenzylketon in A. und 2 g Semicarbazidhydrochlorid in W. bei 3-stdg. Erhitzen auf 180°, gelbe Nadeln aus A., F. 181°, wl., unl. in verd. SS., reagiert nicht mit Br in Chlf.; bei Zusatz von W. zur gelben Lsg. in H_2SO_4 tritt Entfärbung und B. von p-Tolylbenzylketon ein. — *p-Tolyl-α,β-diphenyläthylketon*, $C_{22}H_{20}O$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ in Ä. und p-Tolunitril in Xylol bei 6—7-stdg. Erhitzen oder aus 0,23 g Na in 10 ccm A., 2,1 g p-Tolylbenzylketon und 1,27 g Benzylchlorid bei 1-stdg. Erhitzen, farblose Nadeln aus A., F. 90°, unl. in W., l. in organischen Fll., unl. in SS., Alkalien, gibt keine Ketonderivate, entfärbt weder Br, noch $KMnO_4$. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1459 bis 1464. Oktober [27/7.] 1915. London. Univ. GOLDSMITHs College.) FRANZ.

Douglas Arthur Clibbens und **Maximilian Nierenstein**, *Die Einwirkung von Diazomethan auf einige aromatische Säurechloride.* Aromatische Säurechloride geben mit Diazomethan Chlormethylketone; aus o-Acetoxyacylchloriden wurden Cumaranone erhalten, die durch Abspaltung von Acetylchlorid aus den nicht zu isolierenden o-Acetoxychlormethylketonen entstehen. — *ω-Chloracetophenon*, C_8H_7OCl, aus je 1 Mol. Benzoylchlorid und Diazomethan in Ä., Blättchen aus PAe., F. 58 bis 59°, Kp.$_{14}$ 139—141°. — *ω-Bromacetophenon*, C_8H_7OBr, aus Benzoylbromid und Diazomethan in Ä., Nadeln aus PAe., F. 51°, Kp.$_{18}$ 135°. — *Benzylchlormethyl-*

keton, $C_9H_9OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, aus Phenylacetylchlorid und Diazomethan, Nadeln aus Chlf., F. 72—73°, Kp.$_{17}$ 159—161°. — *β-Phenyläthylchlormethylketon*, $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, aus Phenylpropionylchlorid, Nadeln aus Bzl., F. 84—85°, Kp.$_{11-12}$ 153—156°. — *Anisylchlormethylketon*, $C_9H_9O_2Cl = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, aus Anisylchlorid, Nadeln aus A., F. 104—105°, Kp.$_{16-18}$ 179 bis 181°. — *Cumaranon*, $C_8H_6O_2$, aus o-Acetoxybenzoylchlorid, Nadeln aus A., F. 101 bis 102°, Kp.$_{15-17}$ 152—154°. — *2-Acetoxy-4-methoxybenzoesäure*, Würfel aus A., F. 145—147°, gibt beim Erwärmen mit PCl_5 *2-Acetoxy-4-methoxybenzoylchlorid*, $C_{10}H_9O_4Cl$, Nadeln aus PAe., F. 81—82°, Kp.$_{10-12}$ 35—40°, das mit Diazomethan *3-Methoxycumaranon*, $C_9H_8O_3$, farblose Nadeln aus A., F. 125°, Kp.$_{11-12}$ 182—184°, liefert. — *β-Resorcylsäure* stellt man durch dauerndes Einleiten von CO_2 in die erhitzte Lsg. von $NaHCO_3$ und Resorcin dar, Krystalle aus W., F. 216—217° (CO_2-Entw.).

Mit **Arthur Geake**. Triphenylcarbinol, Benzhydrol, Benzylalkohol und Benzoylcarbinol werden durch Diazomethan nicht verändert. Benzilsäure gibt *Benzilsäuremethylester*, $C_{15}H_{14}O_3$, F. 76°, Mandelsäure *Mandelsäuremethylester*, $C_9H_{10}O_3$, F. 51—53°, Kp.$_{752}$ 257—259°. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1491—94. Oktober [3/9.] 1915. Bristol. Univ. Chem. Abt. Biochem. Lab.) FRANZ.

W. Oechsner de Coninck und **Gérard**, *Über die basischen Salicylate*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 232; C. **1915**. II. 1100.) Gewöhnliche HNO_3 reagiert mit dem *basischen Kupfersalicylat* in der Kälte unter B. von Kupfernitrat u. Salicylsäure. H_2SO_4 bildet mit dem wasserfreien oder wasserhaltigen basischen Kupfersalicylat wasserfreies Kupfersulfat und Sulfosalicylsäure, $COOH \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$. Ein Gemisch von 3 Tln. HBr und 1 Tl. HNO_3 verwandelt das basische Kupfersalicylat in $CuBr_2$ u. Bromsalicylsäure, $OH \cdot C_6H_3Br \cdot COOH$. Konz. Natronlauge reagiert in der Hitze im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_4O_3Cu + NaOH + 10O = NaHCO_3 + CuO + C + CO_2 + 2COOH \cdot COOH.$$

Lithionlauge bildet anfangs schwarzes CuO, welches aber beim Konzentrieren der Fl. und Kochen in blaues CuO_2H_2 übergeht; im Filtrat findet sich Oxalsäure, aber in geringerer Menge, als bei der Einw. von Natronlauge. Wird weniger konz. Lithionlauge verwendet, so entsteht neben Oxalsäure auch Ameisensäure:

$$C_7H_4O_3Cu + LiOH + H_2O + 12O = LiHCO_3 + CuO_2H_2 + COOH \cdot COOH + H \cdot COOH + 3CO_2.$$

15 ccm Ä. zers. 0,6910 g *neutrales Kupfersalicylat*, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 4H_2O$, in $^1/_4$ Stde. bei 15,4° zu etwa 33%. — *Basisches Bleibromsalicylat* zerfällt beim Befeuchten mit W. und vorsichtigem Glühen in Bromphenol und Bleicarbonat. — *Normales Magnesiumsalicylat*, $(C_7H_5O_3)_2Mg \cdot 4H_2O$, geht beim Erhitzen auf dem Wasserbade in das Monohydrat über; bei der trocknen Dest. zers. sich dieses Salz in MgO u. Salicylsäure, ohne ein basisches Salz zu bilden. — *Normales Wismutsalicylat*, $(C_7H_5O_3)_3Bi_2O_3$, zers. sich, wenn es in trockenem Zustande der Dest. unterworfen wird, unter teilweiser Verkohlung in CO_2 und Phenol, ohne ein basisches Salz zu bilden. Die Zers. beginnt bei 150°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 282—85. 20/5. [7/6.] 1915. Montpellier. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Frederick Daniel Chattaway und **Ernest Vonderwahl**, *Polymorphe Phthalylhalogensubstituiertephenyl- und -tolylhydrazide* (vgl. Journ. Chem. Soc. London **99**. 2260; C. **1912**. I. 573). Der Krystallhabitus der beschriebenen Hydrazide hängt von der Zahl und der Stellung eingetretener Halogenatome, nicht von der Natur des Halogens ab; drei Hydrazide sind polymorph. — *Phthalyl-o-chlorphenylhydrazid*,

$C_{14}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4<(CO)_2>N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, aus Phthalsäureanhydrid u. o-Chlorphenylhydrazin in A. beim Eindampfen der Lsg. und kurzen Erhitzen auf 100°, gelbliche Tafeln aus A., F. 221°, wl. in sd. Toluol, Eg. — *Phthalyl-o-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2Br$, gelbliche Tafeln aus A., F. 212°, wl. in sd. Toluol, Eg. — *Phthalyl-o-jodphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2J$, gelbliche, haarähnliche Nadeln oder hellgelbe, rhombische Tafeln aus Toluol, F. 144—145°, ll. in sd. Eg., Toluol, A. — *Phthalyl-m-chlorphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2Cl$, gelbliche, haarähnliche Prismen aus A., F. 180°. — *Phthalyl-m-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2Br$, gelbliche, feine Prismen aus A., F. 208°. — *Phthalyl-m-jodphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2J$, feine, gelbe Prismen aus A., F. 232°; die m-Verbb. sind swl. in A., wl. in sd. Eg., Toluol. — *Phthalyl-p-jodphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2J$, hellgelbe Prismen aus A., F. 193,5°, wl. in sd. A., Eg., Toluol. — *Phthalyl-2,6-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2Br_2$, gelbliche, mkr. Prismen aus Toluol, F. 203°, die sich unter Toluol in farblose, sechsseitige, rhombische Tafeln verwandeln, die bei 190° wieder in die gelbe Form übergehen, wl. in sd. A., l. in sd. Eg., Toluol; die Lsgg. sind hellgelb. — *Phthalyl-3,5-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2Br_2$, gelbliche, haarfeine Prismen aus A., F. 268°, swl. in sd. A., wl. in sd. Toluol, Eg. — *Phthalyl-3,4-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2Br_2$, kleine, gelbliche Nadeln aus A., F. 206°, wl. in sd. A., l. in sd. Toluol, Eg. — *Phthalyl-2,4-dichlorphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2$, gelbliche, haarfeine Prismen aus A., F. 206°. — *Phthalyl-2,4-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2Br_2$, gelbliche, haarfeine Prismen aus A., F. 224°. — *Phthalyl-2-chlor-4-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2ClBr$, gelbliche, haarfeine Prismen aus A., F. 210°. — *Phthalyl-4-chlor-2-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2ClBr$, gelbliche, haarfeine Prismen aus A., F. 211°; die 2,4-Verbb. sind wl. in sd. A., zl. in sd. Eg., Toluol.

2,4,6-Tribromphenylhydrazin, aus diazotiertem 2,4,6-Tribromanilin in 1 Tl. konz. H_2SO_4 u. 7 Tln. Eg. beim Eingießen in eine Lsg. von $SnCl_2$ in konz. HCl, weiße Nadeln aus PAe., F. 146°, oxydiert sich an der Luft leicht zu 1,3,5-Tribrombenzol. — *Phthalyl-2,4,6-tribromphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2Br_3$, fast farblose, kurze Prismen aus A., F. 205°. — *Phthalyl-2,4,6-trichlorphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2Cl_3$, fast farblose, kurze Prismen aus A., F. 191°. — *Phthalyl-2,6-dichlor-4-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2Cl_2Br$, gelbliche, dicke, rhombische Tafeln aus A., F. 188°. — *Phthalyl-2,4-dichlor-6-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2Cl_2Br$, gelbliche, dicke Prismen aus A., F. 193°. — *Phthalyl-4-chlor-2,6-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2ClBr_2$, gelbliche, dicke Prismen aus A., F. 217°. — *Phthalyl-6-chlor-2,4-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2ClBr_2$, gelbliche, dicke Tafeln aus A., F. 195°; die Trihalogenverbb. sind swl. in sd. A., wl. in sd. Eg., Toluol. — *Phthalyl-3,5-dibrom-o-tolylhydrazid*, $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$, farblose, feine Prismen aus A., F. 236°, swl. in sd. A., wl. in sd. Toluol, Eg. — *Phthalyl-3,5-dibrom-p-tolylhydrazid*, $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$, gelbliche, lange Nadeln aus Eg., F. 196°, die sich unter Eg. in kurze Prismen verwandeln. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1503—9. Okt. [1/10.] 1915. Oxford. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Karl Steiner, *Einige Chlorierungsversuche mit Antimonpentachlorid.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **36**. 269; C. **1915**. II. 192.) Es wurde die Einw. von $SbCl_5$ auf Benzophenon, Benzil und 1,2-Naphthochinon, sowie das Verhalten des $SbCl_5$ bei Ggw. eines Verdünnungsmittels (Tetrachloräthan) untersucht. — Die Einw. von $SbCl_5$ auf *Benzophenon* ergab *Hexachlorbenzol* u. *Perchlorbenzophenon*, $C_{13}OCl_{10}$, farblose Nädelchen, F. 318°, ferner geringe Mengen *Perchlorbenzoesäure*, $C_7HO_2Cl_5$, F. 201°. — *Benzil* liefert mit $SbCl_5$ eine blaue Lsg., die in Rot übergeht. Die Reaktionsprodd. enthielten geringe Menge S., vermutlich Perchlorbenzoesäure, und Perchlorbenzol. — *1,2-Naphthochinon* liefert mit $SbCl_5$ *Tetrachlorphthalsäure* und *Perchlornaphthochinon*. — Bei der Einw. von $SbCl_5$ auf *organische SS.* wird CO_2 abgespalten. *Benzoesäure* liefert mit $SbCl_5$ chlorierte Benzoesäuren u. viel Perchlor-

benzol. Auch Benzoylchlorid liefert die gleichen Prodd.; Pentachlorbenzoesäure konnte nicht isoliert werden. — *Phthalsäure* liefert chlorierte Benzoesäuren und Hexachlorbenzol, aber keine Tetrachlorphthalsäure. — *Benzoylbenzoesäure* liefert mit $SbCl_5$ hauptsächlich *Perchlorbenzoylbenzoesäure* und *1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon*, sowie *Tetrachlorphthalsäure* und Hexachlorbenzol. — Die energische Einw. von $SbCl_5$ läßt sich durch die Ggw. eines Verdünnungsmittels (*Tetrachloräthan*) bedeutend abschwächen. *Anthrachinon* liefert mit $SbCl_5$, verd. mit Tetrachloräthan, nach 8—10 Stdn. in der Hitze, hauptsächlich *1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon*. (Monatshefte f. Chemie **36**. 825—29. 4/11. [1/7.] 1915. Chem. Lab. Dtsch. Univ. Prag.)
SCHÖNFELD.

Henry Wren und **Charles James Still**, *Untersuchungen in der Diphenylbernsteinsäurereihe.* Teil II. *Einige Derivate der optisch-aktiven Diphenylbernsteinsäuren.* (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London **107**. 444; C. **1915**. II. 128.) *d-Diphenylbernsteinsaures Barium*, $Ba \cdot C_{16}H_{12}O_4$, Prismen mit $5H_2O$ aus W., bei 7° löst sich 1 Tl wasserfreies Salz in 330 Tln. W. — *d-Diphenylbernsteinsäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, mit Methylalkohol und H_2SO_4 dargestellt, Tafeln aus Methylalkohol, F. 165—166°, ll. in Aceton, Chlf., l. in Ä., CS_2, swl. in k. Methylalkohol, $[\alpha]_D^{16,2} = +341,9°$ (c = 1,0820 in Aceton), $[\alpha]_D^{15,8} = +376,8°$ (c = 1,0615 in Chlf.), beim Kochen mit wss. KOH erfolgt teilweise Racemisierung. — *l-Diphenylbernsteinsäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, F. 165—166°, $[\alpha]_D^{15,6} = -342,1°$ (c = 1,3505 in Aceton), $[\alpha]_D^{14,2} = -365,3°$ (c = 1,6095 in Essigester), $[\alpha]_D^{13,6} = -431,8°$ (c = 1,3315 in CCl_4). — *d,l-Diphenylbernsteinsäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, rhombische Tafeln aus Methylalkohol, F. 173,5—174°, ll. in Chlf., l. in Aceton, Bzl., zl. in sd. A., wl. in sd. Ä. — *Mesodiphenylbernsteinsäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, Nadeln aus A., F. 218,5—219,5°, ll. in Chlf., sd. Bzl., zl. in Aceton, wl. in sd. A., Ä., swl. in PAe. — Die B. der Äthylester erfolgt viel schwieriger und bleibt unvollständig. — *l-Diphenylbernsteinsäureäthylester*, $C_{20}H_{22}O_4$, rechtwinklige Tafeln aus A., F. 104—105°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., sd. A., zl. in PAe., $[\alpha]_D^{15,4} = -279,7°$ (c = 1,4265 in Aceton), $[\alpha]_D^{16} = -357,4°$ (c = 1,5795 in CCl_4). — *d-Diphenylbernsteinsäureäthylester*, $C_{20}H_{22}O_4$, F. 104—105°, $[\alpha]_D^{18,6} = +305,5°$ (c = 2,057 in Chlf.); bei der Hydrolyse mit sd., wss.-alkoh. KOH tritt teilweise Racemisierung und B. kleiner Mengen Mesosäure ein. — Na-Salz des *sauren d-Diphenylbernsteinsäureäthylesters*, $Na \cdot C_{18}H_{17}O_4$, Blättchen mit $4H_2O$ aus W., zers. sich bei 170°, swl. in k. W. — *Saurer l-Diphenylbernsteinsäureäthylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, weißes Pulver aus PAe., F. 113,5—114,5°, sll. in Aceton, ll. in A., $[\alpha]_D^{16,5} = -328,7°$ (c = 1,4496 in Aceton), $[\alpha]_D^{16,8} = -315,6°$ (c = 0,5292 in A.), $[\alpha]_D^{13} = -386,4°$ (c = 0,6392 in CCl_4). — *l-Diphenylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{16}H_{12}O_3$, aus der S. und Acetylchlorid bei 30°, Prismen aus PAe. + Bzl., F. 105,5—105,6° nach vorherigem Erweichen, ll. in Bzl., Chlf., Ä., wl. in A., sd. PAe., $[\alpha]_D^{17,4} = -287,7°$ (c = 1,6284 in Bzl.), $[\alpha]_D^{20,4} = -247,6°$ (c = 1,2985 in CCl_4); bei Einw. von W. oder A. erfolgt teilweise Racemisierung. — *d-Diphenylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{16}H_{12}O_3$, aus der S. und Acetylchlorid bei 30° oder $SOCl_2$ bei 60°, F. 105,5—106,5° nach vorherigem Erweichen, $[\alpha]_D^{18,5} = +286,2°$ (c = 1,2210 in Bzl.), $[\alpha]_D^{20,2} = +246,0°$ (c = 1,3965 in Chlf.); bei Einw. von W. erfolgt teilweise Racemisierung unter B. einer kleinen Menge Mesosäure. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1449—59. Okt. [6/8.] 1915. Belfast. Munic. Techn. Inst.)
FRANZ.

K. v. Auwers, R. Hinterseber und **W. Treppmann**, *Über einfache hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone.* Die in vorliegender Arbeit behandelten Verbb. sind größtenteils bereits bekannt. Ihre physikalischen Eigenschaften und besonders ihr optisches Verhalten wird an möglichst reinen Präparaten bestimmt. Die Arbeit beschränkt sich auf die Stammkörper u. ihre Methyl-

derivate. Über die Körper mit gem-Dimethylgruppen ist bereits berichtet worden (LIEBIGS Ann. **409**. 149; C. **1915**. II. 822). Die Zusammenstellung der theoretischen Ergebnisse findet sich im folgenden Ref. Es wurden meist Proben verschiedener Darst. oder Herkunft untersucht. Bei den gesättigten KW-stoffen und den Ketonen waren die untersuchten Präparate wohl sicher vollkommen rein. Bei den meisten ungesättigten KW-stoffen besteht die Möglichkeit, daß ihnen geringe Mengen isomerer Verbb. beigemengt waren, da es hier gewöhnlich kein Mittel gibt, die unbedingte Reinheit festzustellen. Bei den Alkoholen ist eine Trennung stereoisomerer Modifikationen nur möglich, wenn die Verbb. in festem Zustande vorliegen. Schon bei ziemlich einfach gebauten Verbb. liegen die Verhältnisse in dieser Beziehung sehr verwickelt, und es scheint oft von Zufälligkeiten bei der Darst. abzuhängen, in welchem Mengenverhältnis die einzelnen Modifikationen nebeneinander entstehen. Über die F.F. hydroaromatischer Alkohole finden sich daher die widersprechendsten Angaben in der Literatur. Dazu kommt, daß diese Carbinole vielfach stark hygroskopisch sind, und schon geringe Mengen von Feuchtigkeit das Erstarren verhindern können. Im allgemeinen stimmen aber die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Präparate trotzdem gut überein. Entweder sind also die Beimengungen in den flüssigen Präparaten nur sehr geringfügig, oder die isomeren Formen besitzen nahezu identische Konstanten. Zur Darst. von ungesättigten KW-stoffen aus diesen Carbinolen eignet sich im allgemeinen Phosphorpentoxyd für die sekundären und Kaliumbisulfat für die tertiären Alkohole am besten, doch wirkt Kaliumbisulfat zuweilen polymerisierend.

Experimenteller Teil. *Cyclohexan*, C_6H_{12}. $Kp._{749}$ 80,0—80,2°, $D.^{11,2}_4$ 0,7869. $n_D^{10,85}$ = 1,43119. $E\Sigma$ für α = —0,05, für $\beta-\alpha$ = ±0%, für $\gamma-\alpha$ = —3%. *Cyclohexen*, C_6H_{10}. $Kp._{760}$ 83—83,5°. $D.^{15,6}_4$ 0,8143. $n_D^{15,1}$ = 1,44921. $E\Sigma$ für α = —0,24, für $\beta-\alpha$ = —4%, für $\gamma-\alpha$ = —4%. — *Methencyclohexan*, C_7H_{12}. $Kp._{756}$ 102,5°. $D.^{17,6}_4$ 0,8036. $n_D^{17,8}$ = 1,45092. $E\Sigma$ für α = +0,34, für $\beta-\alpha$ = +7%, für $\gamma-\alpha$ = +6%. — *1,3-Dimethylcyclohexylbromid-5*, $C_8H_{15}Br$. Aus 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 mit Phosphortribromid. $Kp._{31}$ 92—94°. $D.^{18,0}_4$ 1,2076. $n_D^{18,2}$ = 1,48321. $E\Sigma$ für α = +0,31, für $\beta-\alpha$ = +9%, für $\gamma-\alpha$ = +6%. — *1,3-Dimethylcyclohexan*, C_8H_{16}. Aus vorstehender Verb. mit Zinkstaub und sd. A. Kp. 118—120°. $D.^{21,8}_4$ 0,7701. $n_D^{22,0}$ = 1,42398. $E\Sigma$ für α = +0,18, für $\beta-\alpha$ = +7%, für $\gamma-\alpha$ = +3%. — *1,2-Dimethylcyclohexen-1*, C_8H_{14}. $D.^{13,7}_4$ 0,8315. $n_D^{13,5}$ = 1,46178. $E\Sigma$ für α = 0,07, für $\beta-\alpha$ = +3%, für $\gamma-\alpha$ = +3%. — *1,3-Dimethylcyclohexen-3*, C_8H_{14}. Aus 1,3-Dimethylcyclohexanol-3 u. P_2O_5. $Kp._{760}$ 124—126°. $D.^{22,6}_4$ 0,7998. $n_D^{22,4}$ = 1,44533. $E\Sigma$ für α = +0,16, für $\beta-\alpha$ = +3%, für $\gamma-\alpha$ = +3%. — *1,3-Dimethylcyclohexen-5*, C_8H_{14}. Aus 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 u. P_2O_5. $Kp._{746}$ 126—127°. $D.^{15,6}_4$ 0,8009. $n_D^{15,6}$ = 1,44603. $E\Sigma$ für α = +0,16, für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *1,4-Dimethylcyclohexen-1*, C_8H_{14}. Aus 1,4-Dimethylcyclohexanol-1 u. P_2O_5. $Kp._{751}$ 124—126°, $D.^{22,4}_4$ 0,7985. $n_D^{22,0}$ = 1,44372. $E\Sigma$ für α = +0,12, für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *Äthencyclohexan*, $C_8H_{14} = C_6H_{10} : CH \cdot CH_3$. Aus α-Cyclohexenylpropionsäure-1 durch langsame Dest. $Kp._{766}$ 136—136,4°. $D.^{17,3}_4$ 0,8239. $n_D^{17,6}$ = 1,46389. $E\Sigma$ für α = 0,35, für $\beta-\alpha$ = +9%, für $\gamma-\alpha$ = +10%. — *1,3,5-Trimethylcyclohexen*, C_9H_{16}. Aus 1,3,5-Trimethylcyclohexanol-5 mit P_2O_5. Kp. 140,5—142°. $D.^{14,3}_4$ 0,8025. $n_D^{13,5}$ = 1,44909. $E\Sigma$ für α = +0,27, für $\beta-\alpha$ = +7%, für $\gamma-\alpha$ = +5%. — *1,3,5-Trimethylcyclohexylchlorid-1*, $C_9H_{17}Cl$. Aus vorstehender Verb. mit HCl in Eg. Farbloses Öl. $Kp._{20}$ 68—69°. $D.^{15,5}_4$ 0,9217. $n_D^{15,2}$ = 1,45455. $E\Sigma$ für α = +0,47, für $\beta-\alpha$ = +6%, für $\gamma-\alpha$ = +5%. — *1,3,5-Trimethylcyclohexylbromid-1*, $C_9H_{17}Br$. Analog dargestellt. Farbloses Öl. $Kp._{23}$ 95 bis 98°. $D.^{11,2}_4$ 1,1748. $n_D^{11,1}$ = 1,48280. $E\Sigma$ für α = +0,28, für $\beta-\alpha$ = +10% (?), für $\gamma-\alpha$ +5%. — *1,3-Dimethyl-5-methenylcyclohexan*, $C_9H_{16} = C_6H_8$

$(CH_3)_2^{1,3}(:CH_2)^5$. Aus 1,3-Dimethylcyclohexylidenessigsäure-5 beim Erhitzen im CO_2-Strom auf 220°. Farblose, leicht bewegliche Fl. von lauchartigem Geruch. $Kp._{744}$ 135—136°. $D.^{14,1}_4$ 0,7922. $n_D^{14,6}$ = 1,44628. $E\Sigma$ für α = +0,57, für $\beta-\alpha$ = +8%, für $\gamma-\alpha$ = +9%. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 1,3-Dimethylcyclohexanon-5.

Cyclohexanol, $C_6H_{12}O$. F. 23°. $D.^{36,6}_4$ 0,9376. $n_D^{37,0}$ = 1,46055. $E\Sigma$ für α = +0,07, für $\beta-\alpha$ ±0%, für $\gamma-\alpha$ = −1%. — *1-Methylcyclohexanol-1*, $C_7H_{14}O$. Aus Cyclohexanon und Magnesiummethyljodid. F. 24—25°. $Kp._{10}$ 56,5°. $D.^{24,9}_4$ 0,9249. $n_D^{24,65}$ = 1,45874. $E\Sigma$ für α = −0,14, für $\beta-\alpha$ und für $\gamma-\alpha$ = ±0%. — *1-Methylcyclohexanol-2*, $C_7H_{14}O$. Durch katalytische Reduktion von o-Kresol. Kp. 167,4—167,6°. $D.^{13,4}_4$ 0,9333. $n_D^{13,4}$ = 1,46585. $E\Sigma$ für α = ±0,00, für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = +1%. — *1-Methylcyclohexanol-3*, $C_7H_{14}O$. Zwei verschieden behandelte Präparate weichen erheblich voneinander ab. I.: $D.^{24,4}_4$ 0,9152. $n_D^{24,4}$ = 1,45734. II.: $Kp._{14}$ 76—78°. $D.^{24,6}_4$ 0,9179. $n_D^{24,3}$ = 1,45444. $E\Sigma$ (im Mittel) für α = −0,02, für $\beta-\alpha$ = +4%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *1-Methylcyclohexanol-4*, $C_7H_{14}O$. I. $D.^{20,7}_4$ 0,9175. $n_D^{20,7}$ = 1,45833. II. $Kp._{12}$ 74,7—75,2°. $D.^{22,5}_4$ 0,9183. $n_D^{22,5}$ = 1,45594. $E\Sigma$ (im Mittel) für α = +0,01, für $\beta-\alpha$ = +4%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *1,3-Dimethylcyclohexanol-3*, $C_8H_{16}O$. $Kp._{21}$ 79—81°. $D.^{22,9}_4$ 0,9028. $n_D^{22,9}$ = 1,45414. $E\Sigma$ für α = −0,02, für $\beta-\alpha$ = +4%, für $\gamma-\alpha$ = +1%. — *1,4-Dimethylcyclohexanol-4*, $C_8H_{16}O$. Fl. $Kp._{12}$ 70 bis 72°. $D.^{23,9}_4$ 0,9060. $n_D^{23,9}$ = 1,45534. $E\Sigma$ für α = −0,05, für $\beta-\alpha$ = +5%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *1,3-Dimethylcyclohexanol-5*, $C_8H_{16}O$. Nadeln aus PAe. F. 36—38°. $D.^{38,9}_4$ 0,8806. $n_D^{38,4}$ = 1,44700. $E\Sigma$ für α = +0,21, für $\beta-\alpha$ = +5%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_{18}O_2$. $Kp._{11}$ 84—85°. $D.^{20}_4$ 0,9279. $n_D^{20,2}$ = 1,43758. $E\Sigma$ für α = +0,15, für $\beta-\alpha$ = +3%, für $\gamma-\alpha$ = +1%. — *1,3,5-Trimethylcyclohexanol-5*, $C_9H_{18}O$. $Kp._{15}$ 83—85°. $D.^{24,7}_4$ 0,8861. $n_D^{24,7}$ = 1,45115. $E\Sigma$ für α = +0,13, für $\beta-\alpha$ = +5%, für $\gamma-\alpha$ = +2%.

Cyclopentanon, C_5H_8O. Kp. 130—130,4°. $D.^{18,2}_4$ 0,9509. $n_D^{17,8}$ = 1,43757. $E\Sigma$ für α = +0,11, für $\beta-\alpha$ = +3%, für $\gamma-\alpha$ = ±0%. — *Cyclohexanon*, $C_6H_{10}O$. Kp. 156,6—156,8°. $D.^{15,6}_4$ 0,9501. $n_D^{15,3}$ = 1,45261. $E\Sigma$ für α = +0,18. für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = +1%. — *Cycloheptanon*, $C_7H_{12}O$. $D.^{21,5}_4$ 0,9498. $n_D^{21,9}$ = 1,46027. $E\Sigma$ für α = +0,03, für $\beta-\alpha$ = ±0%, für $\gamma-\alpha$ = −1%. — *1-Methylcyclohexanon-2*, $C_7H_{12}O$, $Kp._{740}$ 167°. $D.^{15,1}_4$ 0,9296. $n_D^{14,6}$ = 1,45049. $E\Sigma$ für α = 0,09, für $\beta-\alpha$ = ±0%, für $\gamma-\alpha$ = −1%. — *1-Methylcyclohexanon-3*, $C_7H_{12}O$. $Kp._{15}$ 60—60,2°. $D.^{25,15}_4$ 0,9139. $n_D^{25,15}$ = 1,44313. $E\Sigma$ für α = +0,18, für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = ±0%. — *1-Methylcyclohexanon-4*, $C_7H_{12}O$. $Kp._{13,5}$ 55,8—56,4°. $D.^{24,4}_4$ 0,9119. $n_D^{24,4}$ = 1,44322. $E\Sigma$ für α = +0,24, für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *1,3-Dimethylcyclohexanon-5*, $C_8H_{14}O$. $Kp._{12}$ 70—72°. $D.^{24,5}_4$ 0,8916. $n_D^{24,5}$ = 1,44102. $E\Sigma$ für α = +0,33, für $\beta-\alpha$ = +5%, für $\gamma-\alpha$ = +4%. — *Semicarbazon.* F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 188—191°. (Liebigs Ann. **410**. 257—87. 19/11. [1/6.] 1915. Greifswald u. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

K. v. Auwers, *Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften isomerer und homologer, hydroaromatischer Verbindungen.* Während sich auf spektrochemischem Wege die Lage von Doppelbindungen und die Zugehörigkeit von Substanzen zu bestimmten Körperklassen in manchen Fällen mit Sicherheit bestimmen läßt, sind die Ansichten weniger geklärt darüber, ob die Spektrochemie auch dazu dienen kann, feinere Unterschiede in der Konstitution isomerer gesättigter und ungesättigter Verbb. festzustellen und insbesondere über die Verteilung von Seitenketten im Molekül etwas auszusagen. Vf. hat schon seit längerer Zeit festzustellen gesucht, wie weit die Stellung von Methylgruppen zu-

einander oder zu anderen Substituenten oder zu einer Doppelbindung einen erkennbaren Einfluß auf die Molrefraktion und -dispersion auszuüben vermag. Wie die Verhältnisse in dieser Beziehung bei den aromatischen Aldehyden, Ketonen und Säureestern liegen, ist vor kurzem (LIEBIGs Ann. **408**. 214; C. **1915**. I. 936) dargelegt worden. Von größerer praktischer Bedeutung würde es sein, wenn sich bei gesättigten und einfach ungesättigten hydroaromatischen Substanzen solche Beziehungen zwischen ihren physikalischen Konstanten und ihrer Struktur nachweisen ließen, die Anhaltspunkte für die Ermittlung ihrer Konstitution liefern könnten, denn die einwandfreie Entscheidung von Strukturproblemen ist auf diesem Gebiete oft sehr schwierig oder unmöglich. Dazu mußte das bereits vorhandene Beobachtungsmaterial gesichtet und durch neue Bestst. ergänzt werden. Das neue Material ist in der vorstehenden und in einigen früheren Arbeiten (LIEBIGs Ann. **401**. 303; C. **1914**. I. 243) veröffentlicht worden. Die Unters. beschränkt sich auf hydroaromatische Körper mit einem Sechsring und behandelt lediglich *Cyclohexan*, *Cyclohexen*, *Cyclohexanol*, *Cyclohexanon* u. deren *Methylderivate*. Für jede Körperklasse ist zunächst das gesamte benutzte Material in einer Tabelle zusammengestellt. In einer zweiten Tabelle finden sich dann die wahrscheinlichsten Werte. Die Wiedergabe und ausführliche Diskussion des umfangreichen Materials ist im Referat unmöglich.

Die allgemeinen Ergebnisse sind kurz die folgenden: Was zunächst die Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften isomerer hydroaromatischer Verbb. betrifft, so haben sich folgende Gesetzmäßigkeiten ergeben: Der Kp. sinkt bei den gesättigten Alkoholen und Ketonen mit der Annäherung von Methyl an die Hydroxyl- oder Ketogruppe, steigt dagegen in den einfach ungesättigten KW-stoffen mit dem Herantreten von Methyl an die Doppelbindung. Diesen Haupteinflüssen gegenüber spielt die gegenseitige Stellung der Methylgruppen zueinander eine untergeordnete Rolle. Bei den gesättigten KW-stoffen sind bisher bestimmte Regelmäßigkeiten nicht mit Sicherheit zu erkennen. Die D. steigt allgemein in allen vier Körperklassen mit dem Zusammenrücken der Methylgruppen im Mol. und mit deren Annäherung an eine Doppelbindung oder Hydroxyl- oder Carbonylgruppe. Wo beide Einflüsse zusammentreffen, findet man die höchsten Werte, umgekehrt die niedrigsten, wo beide fehlen. Die gleichen Beziehungen bestehen im großen und ganzen auch zwischen Konstitution und Brechungsvermögen, doch sind sie nicht so scharf ausgeprägt. Die Molrefraktion isomerer Körper aller vier Klassen ist um so größer, je weiter die Seitenketten voneinander und von den charakteristischen Stellen des Moleküls entfernt sind. Daher besitzen die symmetrisch gebauten Isomeren zum größten Teil ausgesprochene Exaltationen des spezifischen Brechungsvermögens, während die entgegengesetzt gebauten Isomeren entweder völlig normales Brechungsvermögen oder gar Depressionen aufweisen. Die Moldispersion ist bei allen gesättigten und endocyclisch ungesättigten Verbb. normal und daher bei den Isomeren innerhalb der Fehlergrenzen gleich. In schroffem Gegensatz zu den gegebenen Regeln stehen die Eigenschaften des *1,1-Dimethylcyclohexanols-4* u. des entsprechenden *Ketons*, denn beide Substanzen haben zwar der Regel entsprechende hohe Kpp., aber auch ganz auffallend große D. und großen Brechungsindex, während mittlere oder niedrige Werte zu erwarten wären. Ob allgemein Verbb. mit einem p-ständigen gem-Dialkyl eine derartige Sonderstellung einnehmen, bleibt noch zu untersuchen. Methenderivate besitzen niedrigeren Kp. und geringere D. als die Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung, dagegen ungefähr gleichen Brechungsexponenten. Im übrigen gelten für sie dieselben Gesetzmäßigkeiten wie für die gewöhnlichen Cyclohexene. Sie können daher regelmäßig an der stärkeren Exaltation der spezifischen Refraktion erkannt werden; auch ihre Moldispersion wird voraussichtlich stets er-

höht sein. Die vorstehenden Regeln gelten in erster Linie für einfach und zweifach methylierte Verbindungen.

Die Beziehungen zwischen den Eigenschaften homologer Verbb. werden natürlich gleichfalls durch die Ähnlichkeit oder Unähnlichkeit ihres Baues beeinflußt, zum Teil ebenso wie bei den acyclischen Substanzen, zum Teil anders. Zu Vergleichen in dieser Richtung reicht das Material noch nicht aus. Vorläufig läßt sich folgendes sagen. Bei den *Cyclohexanen* und *Cyclohexenen* bewirkt der Eintritt von Methyl regelmäßig eine Erhöhung des Kp., wenn auch bei sehr ungleichartig gebauten Homologen die Kpp. fast zusammenfallen können, und die Möglichkeit, daß unter Umständen das höhere Homologe niedriger siedet, nicht völlig ausgeschlossen erscheint. Bei den *Cyclohexanolen* u. *Cyclohexanonen* kommt dies häufig vor. Daß die D. sauerstoffhaltiger Substanzen mit der Zahl der eingetretenen Methylgruppen in der Regel sinkt, ist verständlich und findet sich auch bei den hydroaromatischen Alkoholen und Ketonen bestätigt. Jedoch können die Besonderheiten des molekularen Baues diese Regelmäßigkeit aufheben. Auch bei Cyclohexenen erniedrigen im allgemeinen Methylgruppen die D., wenn die zu vergleichenden Verbb. analog gebaut sind. Dagegen findet man bei Homologen von unähnlicher Struktur nicht selten in ausgesprochenem Maße das Gegenteil. Bei den gesättigten KW-stoffen sind die Unterschiede in der D. der Homologen nur gering. Erniedrigung der D. durch Seitenketten scheint auch hier die Regel zu sein, doch wird dieser Einfluß leicht durch Nachbarstellung der Substituenten aufgehoben. Hinsichtlich der Brechungsindices homologer Körper lassen sich keine Regeln aufstellen; hier überwiegen die konstitutiven Einflüsse völlig.

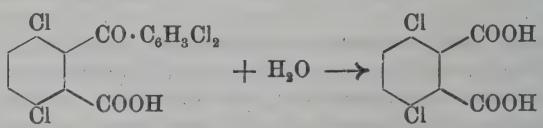
Die Beziehungen, die zwischen den Konstanten entsprechend gebauter Angehöriger der vier hier behandelten Körperklassen bestehen, sind kurz die folgenden. Die Kpp. gesättigter, hydroaromatischer KW-stoffe liegen niedriger als die der analogen Cyclohexene; dagegen sieden die wasserstoffreicheren Alkohole höher als die wasserstoffärmeren Ketone. Derselbe Unterschied besteht hinsichtlich der D.; sie ist bei den Cyclohexenen größer als bei den Cyclohexanen, dagegen bei den Ketonen (mit einer Ausnahme) kleiner als bei den Alkoholen. Die Brechungsindices wachsen beim Übergang vom gesättigten zum ungesättigten KW-stoff und nehmen ab bei der Umwandlung der Alkohole in die zugehörigen Ketone. Zufuhr oder Wegnahme von Wasserstoff verändert somit alle drei Konstanten bei den sauerstofffreien Körpern in der entgegengesetzten Weise wie bei den sauerstoffhaltigen Verbb.

Die Ergebnisse zeigen, daß gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Struktur der hier behandelten Verbb. und ihren physikalischen Eigenschaften in größerer Zahl und in größerer Schärfe vorhanden sind, als man bisher annahm, und daß die Unterschiede in den Konstanten isomerer Verbb. aus diesen Gruppen oft weit erheblicher sind als die Unsicherheit der Best. dieser Konstanten. Damit ist die Möglichkeit ihrer Verwendung für die Zwecke der Strukturbest. gegeben. (Liebigs Ann. **410**. 287—336. 19/11. [1/6.] 1915. Greifswald und Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

Oswald Digby Roberts, *Das flüchtige Öl von Cymbopogon sennaarensis, Chiov.* Bei der Dest. des Grases mit Dampf erhält man ein äth. Öl mit $D.^{15}_{15}$ 0,9422, $\alpha_D^{23} = +29^\circ 38'$, SZ. 4,2, EZ. 14,5, nach der Acetylierung EZ. 62,1 in 1,2% Ausbeute. Dem Öl entzieht verd. Na_2CO_3 ein Gemisch von *Octylsäure* und *Decylsäure*, sowie *Essigsäure*. Hierauf nimmt wss. Natriumsulfit etwa 45% des Öles auf. Aus der Sulfitlsg. macht verd. NaOH fast nur *Δ^1-Menthenon*, $C_{10}H_{16}O$, Kp. 235—237°, $D.^{15}$ 0,9387, $\alpha_D^{22} = 1^\circ 44'$, frei; $KMnO_4$ oxydiert zu α-Oxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure, wenig Diosphenol und einer S., F. 126—127°; Na u. A. reduzieren zu

Menthol; *Bisnitroso-Δ^1-menthenon*, $C_{20}H_{30}O_4N_2$, weiße Krystalle, F. 96—97° (Zers.), unl. in PAe., wl. in Ä., ll. in A., Chlf. Phenole sind nur zu 0,2% im Öl vorhanden. — Nach dem Kochen des Restes des Öles mit alkoh. KOH erhält man noch weitere Octyl- u. Decylsäure und wahrscheinlich etwas Palmitinsäure; die SS. machen zusammen 2% aus. Das bleibende Öl wird fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion (13%) besteht aus Terpenen, darunter d-Limonen und wahrscheinlich Pinen; die zweite Fraktion enthält einen über den sauren Phthalsäureester isolierten, sekundären, nach Rosen riechenden Alkohol (3%), die dritte einen *Sesquiterpenalkohol* (25%), $C_{15}H_{26}O$, farblose, zähe Fl., Kp. 280—285°, $Kp._{21}$ 170—175°, $D.^{15}_{15}$ 0,9544, $\alpha_D^{24} = +10°\,48'$, der bei der Dest. über P_2O_5 und Na unter vermindertem Druck ein *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, farblose Fl., $Kp._{27}$ 150—155°, $D.^{15}_{15}$ 0,9114, $\alpha_D^{23} = +24°\,24'$, liefert. Der Rückstand (11,8%) der Dest. besteht wahrscheinlich aus Sesquiterpenen. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1465—70. Okt. [10/8.] 1915. Imperial Inst. Wissensch. und techn. Unters.-Abt.) FRANZ.

Alice Hofmann, *Zur Kenntnis der substituierten Benzoylbenzoesäuren.* Darst. von *p-Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure;* 3,6 g Dichlorphthalsäureanhydrid werden mit 250 g Dichlorbenzol auf ca. 180° bis zur Lsg. erhitzt und nach Zusatz von 50 g $AlCl_3$ 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach Dest. mit Wasserdampf und Abgießen der sauren wss. Lsg. wird das Prod. unter Zusatz von Soda mehrmals mit Wasserdampf ausgekocht. Die S. wird durch Ansäuern der Sodaextrakte gefällt; glänzende Nadeln aus Eg., F. 205—207°; unl. in W., fast unl. in Bzl., swl. in Chlf., ll. in h. Eg. und A., sll. in Aceton. Na-Salz; unl. in konz. überschüssiger Sodalsg. — *1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon*, erhalten durch $^1/_2$-stünd. Erhitzen von Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure mit konz. H_2SO_4 auf 140° u. darauffolgendes kurzes Erhitzen auf 180°; glänzende, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 342° (unkorr.). Bei der *Anthrachinon*bldg. aus *Tetrachlorbenzoylbenzoesäure* wurde beim Erhitzen auf 180—200° *Dichlorbenzol*geruch beobachtet; es schied sich ferner ein nadelförmiges Sublimat vom F. 180° aus. Beim Vers. mit *Hexachlorbenzoylbenzoesäure* trat ebenfalls der Geruch von Dichlorbenzol und ein Sublimat vom F. 245—248° (*Tetrachlorphthalsäureanhydrid*) auf. Das Sublimat bei der Kondensation der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure ist wahrscheinlich mit *3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid* identisch. Die Rkk. sind auf eine durch das W. der H_2SO_4 bedingte Spaltung (s. folgende Formel) zurückzuführen:



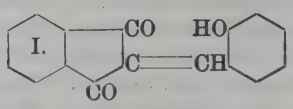
Pseudomethylester der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure, erhalten durch Erhitzen des *Chlorids* (aus der S. und Thionylchlorid) mit CH_3OH; F. 145—148° aus Chlf. Aus der Mutterlauge wurden Krystalle vom F. 131—134° (aus CH_3OH) erhalten. Beim Erhitzen der S. mit CH_3OH in Ggw. von H_2SO_4 bildet sich der normale *Methylester*, F. 172°, aus CH_3OH (wl.). Beide Ester und die S. sind farblos l. in H_2SO_4, l. in rauchender H_2SO_4 mit roter Farbe. Der Pseudoester wird durch Erhitzen mit CH_3OH und H_2SO_4 in den Normalester übergeführt. — *Pentachlorbenzoylbenzoesäure*, erhalten durch Erhitzen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Chlorbenzol auf 140° unter Zusatz von $AlCl_3$; Krystalle aus Eg., F. 162—165°. Der Pseudoester bildet keine Krystalle. — *n-Methylester;* B. durch Kochen der S. mit CH_3OH in Ggw. von H_2SO_4; amorphe M. aus Eg. — *Pentachloranthrachinon*, erhalten durch Erhitzen von Pentachlorbenzoylbenzoesäure mit H_2SO_4 auf 140°; F. 192° aus Eg. — Bei der Kondensation von *Tetrachlorphthalsäureanhydrid* mit *Dichlorbenzo*

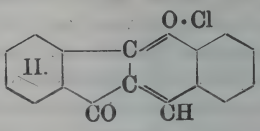
mittels $AlCl_3$ bei 220° bildet sich *Hexachlorbenzoylbenzoesäure*; farbloses, krystallinisches Pulver aus A. (ll.), F. 237—238°; glänzende, harte Krystalle aus CH_3OH (weniger gut l.), F. 238—239°. — *Chlorid*, aus der S. mit Thionylchlorid; farblose Krystalle (aus Eg.), F. 181—184°. — *Pseudomethylester*, erhalten durch Stehenlassen des Chlorids in Chlf.-Lsg. mit CH_3OH; gelbliche Krystalle aus Eg. (wl.); F. 180 bis 182°. — *n.-Methylester*, B. analog aus der S. mit CH_3OH und H_2SO_4; amorphe M. (durch Verreiben der nach Verdampfen der Chlf.- oder Acetonrückstände mit CH_3OH); zll. in h. Eg. — *Hexachloranthrachinon*, erhalten durch Erhitzen von Hexachlorbenzoylbenzoesäure mit konz. H_2SO_4 auf 180—200°; ll. in A., sll. in Chlorbenzol (gelbliche Nädelchen). Das Sublimat bildet gelbe Nadeln; F. 280° (unkorr.). *Nitrobenzoyltetrachlorbenzoesäure*, erhalten durch Eintragen von $AlCl_3$ in Tetrachlorphthalsäureanhydrid (20 g) und 300 ccm Nitrobenzol und 3-stünd. Sieden des Gemisches. Nach Zugabe von HCl und Dest. des Nitrobenzols mit Wasserdampf wird der Rückstand mehrmals mit Soda ausgekocht. Die durch Ansäuern abgeschiedene S. bildet farblose Krystalle aus Eg., F. 242—245°. Färbt sich beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 260° violett, bildet aber nicht das entsprechende Anthrachinon. Beim Kochen mit H_2SO_4 (300—320°) schlägt die violette Farbe in Rotgelb um. — *Chlorid*, farblose Krystalle. — *Methylester*, amorphe M. — Durch Verreiben von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit $AlCl_3$, Zugabe von Nitrobenzol u. Erhitzen bis zum Auftreten einer heftigen Rk. wurde eine sehr geringe Menge eines in Alkali l. Kondensationsprod. erhalten. — Die Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Nitro-2,4-dichlorbenzol lieferte ein in Alkali unl. Harz. — Das Kondensationsprod. von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit o-Chlornitrobenzol mit Hilfe von $AlCl_3$ konnte nicht gefaßt werden.

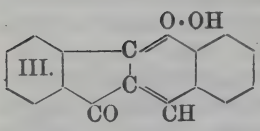
Tetrabromphthalsäure, erhalten durch Zugabe von Br zur Phthalsäure in 50%ig. Anhydridschwefelsäure bei 60° und darauffolgendes Erhitzen auf 200°; hellgelbe Krystalle, F. 268°. — *Tetrabrombenzoylbenzoesäure*, erhalten durch Einw. von $AlCl_3$ auf *Tetrabromphthalsäureanhydrid* (F. 270°) und Bzl. auf dem Wasserbade; F. 230 bis 232° (aus Eg.); farblos. — *n. Tetrabrombenzoylbenzoesäuremethylester*, erhalten durch längeres Kochen der S. in CH_3OH; weiße, glänzende Plättchen; swl. in CH_3OH; F. 108—111°. Wird Benzoyltetrabrombenzoesäure länger als einige Minuten mit H_2SO_4 auf die zur Anthrachinonbildung notwendige Temp. erhitzt, so erhält man ein in W. l. Prod., das sich verküpen läßt und offenbar *Bromanthrachinonsulfosäure* ist. Daneben erfolgt teilweiser Ersatz von Br durch OH, da das Prod. in Lauge mit blauvioletter Farbe l. ist. — *Tetrabromanthrachinon*, erhalten durch kurzes Erhitzen von Benzoyltetrabrombenzoesäure mit 13% SO_3 enthaltender H_2SO_4 auf 200°; orangerote Nadeln aus Lg., F. 200—202°. — *Pentabrombenzoylbenzoesäure*, erhalten durch Kondensation von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Brombenzol und $AlCl_3$; Krystalle aus Eg., F. 228—230°. — *n. Methylester*, weiße Krystalle; der F. ist unscharf. — *Pseudomethylester;* F. 178—183°, amorph. — *Pentabromanthrachinon*, erhalten durch Erhitzen von Pentabrombenzoylbenzoesäure mit H_2SO_4 auf 140°; F. 230—240°. — *Hexabrombenzoylbenzoesäure*, B. analog aus Tetrabromphthalsäureanhydrid und Dibrombenzol + $AlCl_3$ bei 120—140°; weiße Krystalle; F. 218—219° (aus Eg.). — *Hexabromanthrachinon*, B. durch Erhitzen der S. mit H_2SO_4 auf 180°; F. 280—285°. — *Tetrabrombenzoyldichlorbenzoesäure*, erhalten durch Kondensation von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Dichlorbenzol und $AlCl_3$; F. 240—245° (aus Eg., darauf aus Ameisensäure + Eg.). — Die bei der Kondensation von *Tetrajodphthalsäureanhydrid* mit Bzl. und $AlCl_3$ auf dem Wasserbade erhaltene *Tetrajodbenzoylbenzoesäure* bildet winzige gelbe Kryställchen aus Chlf., F. 230—231°. Beim Erhitzen der S. mit konz. H_2SO_4 auf 180° wird J abgespalten. (Monatshefte f. Chemie **36**. 805—24. 4/11. [1/7.] 1915. Chem. Lab. Deutsche Univ. Prag.)

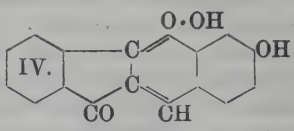
SCHÖNFELD.

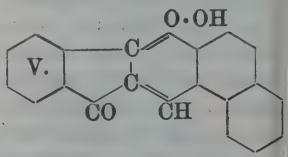
Sosale Garalapury Sastry und **Brojendra Nath Ghosh**, *Kondensation aromatischer Oxyaldehyde mit Diketohydrinden.* (Vgl. PERKIN, ROBINSON, TURNER, Journ. Chem. Soc. London **93**. 1085; C. **1908**. II. 606.) Diketohydrinden und Salicylaldehyd kondensieren sich in Ggw. von Alkali zum Keton I., das durch HCl in des Ketoindenopyranolanhydrohydrochlorid (II.) verwandelt wird. Die Farbe dieser Verbb. beruht auf o-chinoider Konstitution in der Molekel, doch liegt diese nicht im Benzolkern von II., denn das Acetylderivat von I. ist ebenfalls gefärbt und wird erst durch Addition von Br entfärbt.











Experimentelles. *2'-Oxy-1,3-diketo-2-benzalhydrinden* (I.) gibt kein Derivat mit Phenylhydrazin in Eg. — *2'-Acetoxy-1,3-diketo-2-benzalhydrindendibromid*, $C_{18}H_{12}O_4Br_2$, mit Br in Chlf. dargestellt, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 122°. — *4'-Keto-2,3-indeno-1,4-benzopyranolanhydrohydrochlorid*, $C_{16}H_9O_2Cl$ (II.), aus 3 g Salicylaldehyd und 3,5 g Diketohydrinden in Methylalkohol bei 3-stdg. Einleiten von HCl, orangerote Prismen mit $1H_2O$, die über H_2SO_4 braun werden, verkohlt oberhalb 320°; entsteht ebenso aus 2'-Oxy-1,3-diketo-2-benzalhydrinden. — *4'-Keto-2,3-indeno-1,4-benzopyranol*, $C_{16}H_{10}O_3$ (III.), aus dem Anhydrohydrochlorid in A. u. Natriumacetat in W., braune Nadeln mit $^1/_2H_2O$ aus A., verkohlt in der Hitze; wird durch Erhitzen mit 10%ig. NaOH zu I. aufgespalten. — *2',4'-Dioxy-1,3-diketo-2-benzalhydrinden*, $C_{16}H_{10}O_4$, aus 2 g Resorcylaldehyd und 2 g Diketohydrinden in A. in Ggw. von 3 g KOH in 5 ccm W. oder aus 7-Oxy-4'-keto-2,3-indeno-1,4-benzopyranolanhydrohydrochlorid in A. bei 1-stdg. Kochen mit 7%ig. wss. NaOH, braune Prismen mit $1H_2O$ aus A., verkohlt beim Erhitzen, fast unl. in Bzl., Ä., Chlf., PAe., wl. in A., Eg.; die alkal. Lsg. ist rot. — *Acetylderivat*, $C_{20}H_{14}O_6$, braune Prismen mit $^1/_2H_2O$ aus Eg., F. 235° (Zers.) nach einem Farbenwechsel bei 210°; *Dibromid* $C_{20}H_{14}O_6Br_2$, mit Br in Eg. dargestellt, bräunliche Nadeln aus Eg., schm. nicht bis 320°. — *7-Oxy-4'-keto-2,3-indeno-1,4-benzopyranolanhydrohydrochlorid*, $C_{16}H_9O_3Cl$ aus Resorcylaldehyd und Diketohydrinden oder aus 2',4'-Dioxy-1,3-diketo-2-benzalhydrinden in Methylalkohol beim Einleiten von HCl, hellrote Prismen mit $3^1/_2H_2O$ aus Eg. + HCl, zers. sich in der Hitze; die alkal. Lsg. ist rotviolett. — *7-Oxy-4'-keto-2,3-indeno-1,4-benzopyranol*, $C_{16}H_{10}O_4$ (IV.), aus dem Anhydrochlorid in A. und wss. Natriumacetat, dunkelbrauner Nd. mit $4H_2O$ aus A. — *2'-Oxy-1,3-diketo-2-naphthalhydrinden*, $C_{20}H_{12}O_3$, aus 3,5 g 2-Naphthol-1-aldehyd u. 3 g Diketohydrinden in A. und 3 g KOH in 5 ccm W., dunkelrote Tafeln aus Eg., F. 298° (Zers.), wl. in A.; $FeCl_3$ färbt die braune, alkoh. Lsg. rot. — *4'-Keto-2,3-indeno-1,4-naphthapyranolanhydrohydrochlorid*, $C_{20}H_{11}O_2Cl$, aus 2-Naphthol-1-aldehyd u. Diketohydrinden in Methylalkohol beim Einleiten von HCl, dunkelbraune Prismen aus Eg. + HCl schrumpft bei 110° und zers. sich bei 130—150°, l. in A., Bzl., unl. in W., PAe. — *4'-Keto-2,3-indeno-1,4-naphthapyranol*, $C_{20}H_{12}O_3$ (V.), braune Prismen mit $1H_2O$ aus A., F. 125° (Zers.), l. in Bzl., A., Eg., wl. in PAe., unl. in W. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1442—49. Okt. [2/7.] 1915. London. Univ. College. Organ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Håkan Sandqvist, *Eine anisotrope Wasserlösung.* Die Wasserlsgg. der *10-Bromphenanthren-3- oder 10-sulfosäure* (vgl. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **5**. 17; C. **1915**. I. 675) werden bei für jede Konzentration charakteristischen Tempp. trübe oder hellen sich auf. Diese Tempp. wurden in einem BECKMANNschen Gefrierpunktserniedrigungsapp. bestimmt. Die Beitst. des Klär-, bezw. Trübungspunktes differieren um höchstens 0,04°. Diese Übereinstimmung zeigte, daß keinerlei Übersättigung vorhanden ist. Die Natur der trübenden Phase wurde mit Hilfe des Polarisationsmikroskops untersucht (durch THE SVEDBERG). Es wurde festgestellt, daß die trübe Lsg. *anisotrop* war. Sowohl aus den optischen Eigenschaften wie aus der Existenz von kritischen Punkten folgt das Vorhandensein von fl. Krystallen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2054—55. 11/12. [22/11.] 1915. Upsala. Univ.-Lab.)
SCHÖNFELD.

K. Hess, *Nachtrag zu der Abhandlung: K. Hess, F. Merck und Cl. Uibrig, Über die Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine der Pyrrolidin- und Piperidinreihe. (II. Mitteilung über eine neue Oxydationsmethode.)* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1886; C. **1915**. II. 1251.) Der Vf. ergänzt die genannte Abhandlung durch den experimentellen Nachweis des Formaldehyds, der bei der Spaltung einiger tertiärer Aminoketone, speziell des *1-α-N-Methylpiperidyläthan-2-als*, entsteht, mit Hilfe von Phenylhydrazin. Das *Methylenphenylhydrazin* (*α-Derivat*) schm. bei 156,5°. Der von WALKER (Journ. Chem. Soc. London **69**. 1282; C. **96**. II. 665) angegebene unscharfe F. 146—155° konnte nicht beobachtet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2067—68. 17/12. [15/11.] 1915. Freiburg i. B. Chem. Inst. d. Naturwissensch.-mathem. Fakultät d. Univ.)
SCHMIDT.

Max Polonovski und **Charles Nitzberg**, *Untersuchung über die Alkaloide der Calabarbohne. — III. Einwirkung von SO_2 auf das Eserin, das Geneserin und ihre Derivate.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 244; C. **1915**. II. 1108.) Einw. von SO_2 auf Eserin und seine Derivate. Die Einw. der SO_2 auf das Eserin und seine Derivate beschränkt sich darauf, die Base zunächst unter B. des Sulfits zu neutralisieren und darauf ein gelb gefärbtes Additionsprod. zu bilden, welches nur in der Reaktionsflüssigkeit selbst beständig ist, sich aber wieder zers., sobald der Überschuß an SO_2-Gas auf irgend eine Weise entfernt wird. — Einw. von SO_2 auf Geneserin u. seine Derivate. Das Geneserin wird durch SO_2 in Chloroformlsg. zum Teil zu Eserin reduziert, zum Teil in Eserinmonosulfosäure verwandelt:

$$C_{15}H_{21}O_3N_3 + H_2SO_3 = C_{15}H_{21}O_2N_3 + H_2SO_4;$$
$$C_{15}H_{21}O_3N_3 + SO_2 = C_{15}H_{20}(SO_3H)O_2N_3.$$

In analoger Weise verläuft die Rk. beim Geneserolin u. Geneserethol. Wahrscheinlich entsteht noch ein drittes, gleichfalls S-haltiges Reaktionsprod. von unbekanntem Drehungsvermögen. — *Eserinmonosulfosäure*, $C_{15}H_{20}(SO_3H)O_2N_3$, farblose Prismen von schwach saurer Rk., F. 174°, $[\alpha]_D = -426°$ (in W.), ll. in sd. W., zl. in k. W. und A. Ausbeute 15—20%. Beim Einleiten von SO_2 in die wss. Lsg. dieser Sulfosäure steigt das $[\alpha]_D$ auf —140°, um beim Verjagen der SO_2 wieder auf —426° zu fallen. — *Eserolinmonosulfosäure*, $C_{13}H_{17}(SO_3H)ON_2 + 2H_2O$, Krystalle aus W., F. 235°, $[\alpha]_D = -100°$, bildet ein krystallinisches Ba-Salz. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 290—97. 5/6. 1915.)
DÜSTERBEHN.

L. Spiegel, *Weitere Mitteilungen über das Yohimbin. III. Die Zusammensetzung des Yohimbins und seine Beziehungen zur Yohimboasäure. Mesoyohimbin, ein neues Yohimbehealkaloid.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2825; C. **1905**. II. 1498.) Auf Grund seiner früheren Unterss. hat der Vf. der *Yohimboasäure* die

Formel $C_{20}H_{26}O_4N_2$, bezw. $C_{20}H_{24}O_3N_2 + H_2O$ und dem *Yohimbin* die Formel $C_{22}H_{26}O_3N_2$ erteilt, während FOURNEAU und FIORE (Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 1037; C. **1912**. I. 356) für letzteres die Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2$ aufstellen. Daß dem Yohimbin die von dem Vf. aufgestellte Formel zukommt, und daß es sich von der Yohimboasäure durch 2 C unterscheidet, wird durch die Auffindung eines Zwischengliedes von der Zus. $C_{21}H_{26}O_3N_2$ bewiesen, das *Mesoyohimbin* genannt wird. Diese bei 247—248° schm. Base ist bei der Aufarbeitung größerer Mengen Yohimbin aus den Mutterlaugen isoliert worden. Sie ist zweifellos der einfache Methylester des Yohimbins, wenn es auch bisher nicht gelang, sie durch Veresterung aus Yohimboasäure darzustellen, noch sie mittels Methylalkohol und HCl in Yohimbin überzuführen. Dagegen läßt sie sich aus Yohimbin durch unvollkommene Verseifung gewinnen. — Die Abweichungen der früheren analytischen Ergebnisse des Vfs. von denjenigen FOURNEAUS und FIORES können nicht, wie dies von den genannten Autoren geschieht, durch die Annahme erklärt werden, daß die Yohimbinpräparate des Vfs. ein Hydrat enthielten. Hiermit stehen die tatsächlichen Befunde nicht im Einklang. Da nun FOURNEAU und FIORE abweichend von der Reinigungsvorschrift des Vfs. das Yohimbin aus absol. A. umkrystallisierten, nachdem sie das zu seiner Gewinnung dienende Chlorhydrat noch mehrmals aus verd.-alkoh. HCl umkrystallisiert hatten, so scheint bei dieser Krystallisation die B. kleiner Mengen Mesoyohimbin aus Yohimbin möglich. Die Krystallisation aus absol. A. bedeutet aber geradezu eine Anreicherung an jenem. Der Vf. hat in einem ihm zur Verfügung stehenden FOURNEAUschen Präparat von Yohimbinsulfat tatsächlich neben dieser Base auch andere Basen, unter diesen sicher Mesoyohimbin, nachweisen können. Der Umstand, daß der Vf. stets 50%ig. A. als Reinigungsmittel für das Yohimbin verwendet hat, ließ ihn diese Base frei von Mesoyohimbin gewinnen. BARGER und FIELD (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1025; C. **1915**. II. 793) bestätigen für das Yohimbin die Zus. $C_{22}H_{26}O_3N_2$, erteilen aber der Yohimboasäure die Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2$. Die Einheitlichkeit des sauren Ba-Salzes, auf dessen Analyse die genannten Autoren ihre Yohimboasäureformel stützen, scheint fraglich. Die Tatsache, daß Yohimboasäure bei der Verseifung des Mesoyohimbins entsteht, beseitigt auch die Auffassung von BARGER u. FIELD.

Yohimbin, das aus seinem Chlorhydrat durch NH_3 abgeschieden und wiederholt aus 50%ig. A. umkrystallisiert wird, bis der F. konstant (234,5°) ist, und die Mutterlaugen die Ggw. von Mesoyohimbin nicht mehr erkennen lassen, zeigt die Zus. $C_{22}H_{26}O_3N_2$. — *Mesoyohimbin*, $C_{21}H_{26}O_3N_2$. Aus den beim Umkrystallisieren von mesoyohimbinhaltigem Yohimbin erhaltenen Mutterlaugen durch systematische Aufarbeitung, worüber näheres im Original einzusehen ist, oder neben Yohimboasäure beim Erhitzen von Yohimbin in A. mit $^1/_2$ Mol. KOH. Nadeln aus Bzl. oder absol. A., F. 247°; verhält sich im allgemeinen wie Yohimbin; ist in absol. A. und Bzl. schwerer, in wss. A. leichter l.; l. in konz. H_2SO_4 fast ohne Färbung. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zugabe eines Bichromatkryställchens blaugrün. Ist rechtsdrehend. Wirkt physiologisch in der gleichen Richtung wie Yohimbin, aber etwas schwächer. — *Chlorhydrat*. Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2077—83. 11/12. [22/11.] 1915. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

L. Spiegel, *Weitere Mitteilungen über das Yohimbin. IV. Die angebliche Identität von Yohimbin und Quebrachin.* (Vgl. das vorhergehende Ref.) Nach FOURNEAU und PAGE (Bull. d. Sciences Pharmacol. **21**. 7; C. **1914**. I. 986), sowie nach EWINS (Journ. Chem. Soc. London **105**. 2738; C. **1915**. I. 321) ist das *Yohimbin* mit dem *Quebrachin* von HESSE (LIEBIGS Ann. **211**. 249; C. **82**. 392) identisch. In einer kritischen Besprechung der Ergebnisse der genannten Autoren kommt der Vf. zu folgendem Schluß: Es scheint bewiesen zu sein, daß in manchen Rinden

von Quebracho blanco Alkaloide der Yohimbingruppe, darunter allem Anschein nach auch Yohimbin selbst, vorkommen. Ob das Quebrachin mit Yohimbin identisch ist, läßt sich nicht ohne weiteres bejahen. Die Beschreibung, die HESSE von dem Quebrachin gibt, weist, auch abgesehen von der ein wenig abweichenden Elementarzusammensetzung, bei mancher Übereinstimmung mit Yohimbin, doch in bezug auf F., Drehungsvermögen und Rkk. immerhin solche Verschiedenheiten auf, daß das HESSEsche Alkaloid keinesfalls reines Yohimbin, sondern nur ein Gemisch von verwandten Basen, unter denen wohl Yohimbin gewesen sein kann, darstellt. Für das Alkaloid wird zweckmäßig der Name Yohimbin beibehalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. ~~48. 84~~—87. 11/12. [22/11.] 1915. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

Ernest George Hill und **Annoda Prasad Sirkar**, *Die Rinde der Wurzel von Calotropis gigantea.* Aus dem eingeengten alkoh. Auszug der Wurzel von Calotropis gigantea scheidet sich ein Öl und ein weißer, fester Stoff ab, der mit dem *Madaralban* von WARDEN und WADDEL identisch ist; der Rückstand der alkoh. Lsg. kann durch Ä. von noch vorhandenem Öl befreit und durch Auskochen mit W. in eine kleine Menge eines l., gelben, bitteren Stoffes und eine große Menge eines guttaperchaähnlichen Stoffes zerlegt werden. Das Öl ist ein Gemisch. Der weiße Stoff kann durch Krystallisation aus A. in zwei Teile zerlegt werden, die sich als Isovaleriansäureester zweier neuen, phytosterinähnlichen Alkohole erweisen. — *Isovaleriansäuremudarylester*, $C_{35}H_{56}O_3 = C_{30}H_{47}O \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$, weiße Warzen aus A., F. 140°, $[\alpha]_D^{23} = +128°$ in Ä., liefert beim Kochen mit alkoh. KOH Isovaleriansäure und *Mudarin*, $C_{30}H_{48}O_2$, sechsseitige Tafeln aus A. + Ä., F. 176°, wl. in A., ll. in Ä. — *Acetylmudarin*, $C_{32}H_{50}O_3$, durch Kochen mit Acetanhydrid u. Natriumacetat dargestellt, Nadeln aus A. + Ä., F. 195—196°. — *Mudarsäure*, aus Mudarin und CrO_3 in Eg., F. 225°, sll. in A.; $Ag \cdot C_{30}H_{45}O_3$, grünlicher, amorpher Nd. — *Isovaleriansäureakundarylester*, $C_{43}H_{70}O_3 = C_{38}H_{61}O \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$, Nadeln aus A., F. 210°, $[\alpha]_D^{23} = +119°$ in Ä., liefert beim Kochen mit alkoh. KOH Isovaleriansäure und *Akundarin*, $C_{38}H_{62}O_2$, Nadeln aus A. + Ä., F. 215°, zl. in h. A., ll. in Ä. — *Acetylakundarin*, $C_{40}H_{64}O_3$, Nadeln aus A. + Ä., F. 222°. — *Akundarsäure*, aus Akundarin und CrO_3 in Eg.; $Ag \cdot C_{38}H_{59}O_3$, grünlicher, amorpher Nd. — Der harzige Stoff ist ll. in A., Chlf., Bzl., verd. Alkali, swl. in h. W., unl. in Ä., verd. SS., u. hat nach mehrfachem Umfällen die Zus. $C_{34}H_{47}O_{12}N$; entwickelt beim Kochen mit konz. wss. KOH NH_3. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1437—42. Okt. [23/6.] 1915. Allahabad. Muir College.) FRANZ.

Paul Trendelenburg, *Über die Adrenalinkonzentration im Säugetierblut.* Nach Verss. gemeinsam mit **S. Yagi**. Die Hypothese der Hormonwrkg. des Adrenalins kann nur aufrecht erhalten werden, wenn die unter normalen oder gestörten Bedingungen im Blute auftretenden Adrenalinkonzentrationen die Schwelle der an den einzelnen Organsystemen wirksamen Adrenalinkonzentrationen übertreffen. Die vom Vf. zur Prüfung dieser Frage ausgeführten Adrenalinbestst. erfolgten mit der Froschdurchströmungsmethode (TRENDELENBURG, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **63**. 161; C. **1910**. II. 1674), mit welcher sich bei Verwendung sehr empfindlicher Gefäßpräparate ganz kleine Adrenalinmengen (1 : 1 bis 1 : 2 Milliarden) nachweisen lassen. Zur Best. wurde das Blut sofort nach der Entnahme mit der gleichen Menge 4%ig. Citratlsg. gemischt und weiterhin mit 0,2%ig. Citrat-Ringerlsg. verdünnt; der Citratzusatz bezweckte Gerinnungshemmung.

Beim Stehen bilden sich im Blute sehr rasch gefäßverengende, auf das Frosch-

präparat wirkende und so Adrenalin vortäuschende Stoffe. Diese gefäßverengenden Stoffe sind im ungeronnenen Plasma ebenso enthalten wie im Serum. Brauchbare Werte können also nur erzielt werden, wenn das frisch entnommene Carotisblut sofort geprüft wird. In diesen Fällen erwies es sich meist unwirksam. Nur an extrem empfindlichen Präparaten zeigte sich eine Wirksamkeit, welche ungefähr der einer Adrenalinlsg. von 1 : 1 bis 1 : 2 Milliarden gleichkam.

Die so ermittelte Adrenalinkonzentration stimmt ungefähr mit der Konzentration überein, welche sich berechnet, wenn das von den Nebennieren sezernierte Adrenalin (pro Stunde und pro Minute 0,00015—0,0002 mg pro kg Tier) mit 160—200 ccm Blut verdünnt wird, ein Verhältnis, das sich tatsächlich experimentell bestätigen ließ. Es ist daher wahrscheinlich, daß die an den empfindlichen Froschgefäßpräparaten erzeugte Gefäßverengerung auf die Ggw. von Adrenalin im Blut zurückzuführen ist. Die Menge ist jedoch so klein und liegt so weit unter dem für Blutdruck und Darm geltenden Schwellenwert, daß es ausgeschlossen erscheint, daß das aus den Nebennieren abgegebene Adrenalin im normalen Organismus zur Dauererregung seiner Organe verwendet wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 154—89. 2/11. 1915. Freiburg i. B. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ferdinand Flury, *Über das Aplysiengift.* Die seit Jahrtausenden behauptete Giftigkeit der Aplysien (Seehasen) ist auf eine im milchweißen Sekret der Aplysia depilans nachweisbare terpenartige Substanz zurückzuführen. Das Sekret besteht aus 94,9% W., 5,1% Trockensubstanz, 0,29% in Ä. l. Bestandteile, 1,40% organische Substanzen, 3,70% Salze, wovon 2,47% NaCl. Das Sekret ist für kleine Seetiere (Cölenteraten, Würmer, Echinodermen, Mollusken, Arthropoden, Fische), sowie für Frösche stark giftig (Lähmungserscheinungen, Tod). Die Substanz gehört zu den Nerven- und Muskelgiften und lähmt auch den Herzmuskel von Aplysien und Fröschen. Nach Applikation auf die Schleimhäute von Warmblütern verursacht das Sekret lokale Reizung. Das wirksame Prinzip des Sekretes ist mit Wasserdampf flüchtig, in Ä. l. und läßt sich so isolieren. Es riecht terpenartig, schmeckt unangenehm bitter und besitzt die charakteristische pharmakologische Wrkg. des Aplysiensekretes.

Das violettrote Sekret der „Operculumdrüsen“ von Aplysia limacina erwies sich als ungiftig. Zus.: 94,80% W., 5,2% Trockenrückstand, 1,6% organische Substanzen, 3,6% Salze, wovon 2,92% NaCl. Mit NH_3 verfärbt es sich schmutzig weinrot, mit Na_2CO_3-Lsg. bläulichviolett, mit NaOH blau. Aus den alkal. Fll. setzen sich nach einiger Zeit gefärbte Ndd. ab. Mit Essigsäure dichroitische, blauviolette, mit konz. H_2SO_4 bläuliche Färbung. Mit konz. HNO_3 wird das Sekret rot, dann orange, schließlich farblos. In A. und Ä. ist der violette Farbstoff l., mit $(NH_4)_2SO_4$ aussalzbar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 250—63. 2/11. 1915. Würzburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hermann Wieland, *Pharmakologische Untersuchungen am Atemzentrum.* Als „Schwellenwert der Kohlensäure“ wird die CO_2-Spannung des Blutes bezeichnet, bei welcher das Atemzentrum eben noch gereizt wird, d. h. einerseits Apnoe auftritt, andererseits die ersten Atembewegungen einsetzen. Die vom Vf. angewandte Methode bestimmt diesen Schwellenwert an Tauben durch Ermittlung des CO_2-Gehaltes der Alveolarluft. Bei der unvergifteten Taube liegt der Schwellenwert der CO_2 unterhalb 2%. Durch *Urethan* (1—1,5 g pro kg Taube) und *Chloralhydrat* (ca. 0,5 g pro kg) wird die Erregbarkeit des Atemzentrums herabgesetzt, der Schwellenwert steigt. Durch *Campherol*, *Coriamyrthin* und *Lobelin* wird der Schwellenwert wieder herabgesetzt. Dies geschieht anscheinend nicht durch eine Steigerung der Reizbarkeit, sondern durch direkte Erregung des Atemzentrums.

(Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 95—117. 2/11. 1915. Straßburg. Lab. für exper. Pharm.) GUGGENHEIM.

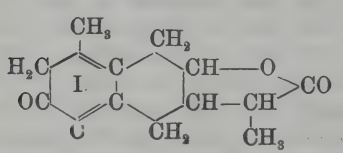
W. Denis, *Der Einfluß von Salicylaten auf die Ausscheidung von Harnsäure und anderen Abfallprodukten aus dem Blute.* Na-Salicylat und Aspirin vermögen den Gehalt des Blutes an Nichtprotein-N in Fällen, wo er über die Norm erhöht ist, beträchtlich herabzusetzen. Nach Aussetzen der Behandlung steigt er alsbald wieder an. Demgemäß ist die vermehrte Harnsäureausscheidung nach Salicylaten auf einen verminderten Schwellenwert der Niere zurückzuführen, der höchstwahrscheinlich auch für andere Stoffwechselabfallprodd. gelten dürfte. (J. Pharm. Therap. **7**. 255—62. Oktober [17/5] 1915. Boston. Biochem. Labb. des Massachusetts General Hospital u. der HARVARD Medical School.) SPIEGEL.

R. Boehm, *Über Crotonharz (mit einem Anhang über Euphorbiumharz).* Das Crotonöl ist ein Gemisch aus ca. 10% Crotonharz, freie Fettsäuren u. Neutralfett. Die pharmakologisch wirksame Substanz ist das *Crotonharz* (Crotonresin vgl. DUNSTAN u. BOOLE, Pharm. Journ. u. Transactions **55**. [1895] 5). Zu seiner Isolierung wird das Rohöl mit der 4-fachen Menge CH_3OH extrahiert. Aus dem Rückstand des CH_3OH-Extraktes (dickes Öl, ca. 19—25% des Rohöls) werden in 10%iger absol., alkoholischer Lsg. die freien Fettsäuren durch portionenweise Zugabe von gepulvertem $Ba(OH)_2$ als Ba-Salze ausgefällt. Die Abtrennung der Fettsäuren erfolgt auch, wenn man 50 g Extrakt mit 70 ccm 10%ig. wss. K_2CO_3 und 15 ccm W. und 250 ccm PAe. und 50 ccm A. schüttelt, wobei die Fettsäuren in die wss. Lsg. übergehen. Der Rückstand des A. im ersteren, des PAe. im letzteren Falle ist ein Gemisch von Crotonharz und verseifbaren Fetten. Ein Teil der Neutralfette wird durch Lipasen (entfettete Ricinus- oder Chelidoniumsamen) gespalten und die so entstandenen freien Fettsäuren nach den gleichen Methoden wie die ursprünglich vorhandenen abgetrennt. Das so erhaltene, dickflüssige Öl, in PAe. sll., enthält noch einen relativ großen Teil von Neutralfetten. Zu deren Entfernung werden Portionen von 30—50 g in der 5-fachen Menge absol. A. mit sukzessive mit 3—5 g pulverisiertem $Ba(OH)_2$ geschüttelt, filtriert und das Filtrat noch 2-mal in gleicher Weise behandelt. Durch dieses Verf. wird ein Teil des Crotonharzes zu einem sauren, in PAe. unl. Harze zers. Die Ggw. dieser Harzsäure bedingt, daß auch das unzersetzte Crotonharz in PAe. unl. wird, so daß mit diesem Lösungsmittel die Neutralfette entfernt werden können, während Crotonharz u. Harzsäure ungel. zurückbleiben. Aus der äth. Lsg. dieses Gemenges läßt sich die braunrote Harzsäure mit 1%ig. Na_2CO_3 herauswaschen. Der Rückstand des Ä. ist reines Crotonharz.

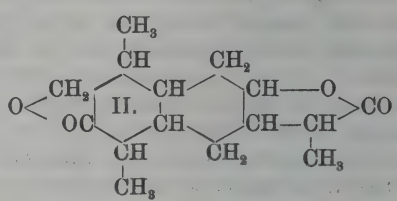
Crotonharz, $C_{36}H_{54}O_9$ (?), ist ein fast farbloses Pulver, F. unscharf, erweicht zwischen 80—90°, Geschmack bitter, dann scharf und brennend. In W. etwas l., in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des PAe. und Lg., sll. in fetten Ölen, in der Wärme l. Aus verd. alkoh. Lsg. entsteht mit W. eine homogene, mastixähnliche Suspension. Mit Alkalien erfolgt, namentlich beim Erwärmen, Lsg. unter Rotbraunfärbung u. Zers. Mit alkoh. HCl Rosenrot- dann Dunkelrotfärbung, mit alkoh. H_2SO_4 Grünfärbung. Jodzahl 76,98, $[\alpha]_D^{20}$ (l = 20 cm, Lösungsmittel = Chlf.) = +63,23°. Andere Präparate zeigten kleinere Werte. Durch 12-stünd. Einwirkung 30%ig. wss. KOH erfolgt vollständige Hydrolyse, wobei ca. 35% des Ausgangsmaterials als mit Wasserdampf flüchtige und nichtflüchtige Fettsäuren (Ameisen- und Essigsäure, Isobuttersäure, Tiglinsäure) abgespalten werden. Daneben entstehen feste, harzähnliche Prodd. von Phenolcharakter teilweise l. in h. W., l. in Alkalien. Bei Reduktion nach PAAL entsteht ein Prod. mit bedeutend geringer Jodzahl (12,5). Dieses war pharmakologisch unwirksam.

An Fröschen wirkt 0,02 mg Crotonharz in den Lymphsack injiziert tödlich, am isolierten Froschherzen wird diastolischer Stillstand erzeugt. Am Kaninchen beträgt die letale Dosis 5 mg bei subcutaner, 0,5 mg bei intravenöser Eingabe, Ca-Lactat war ohne Einfluß auf den Verlauf der Vergiftung. Von Katzen wird subcutan einverleibtes Herz nicht resorbiert, intravenöse Injektion erzeugt ähnliche Symptome wie beim Kaninchen. — Ein durch Lösungsmittel von unwirksamen Stoffen (Euphorbon, amorphe Harze) gereinigtes *Euphorbiumharz* wird wie Crotonharz durch Na-Alkoholat rotbraun gefärbt. Die pharmakologische Wirkung an Fröschen ist ähnlich der Crotonharzwirkung, die letale Dosis (0,016 g pro 60 g) ist jedoch bedeutend höher. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 138—53. 2/11. 1915. Leipzig. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Paul Trendelenburg, *Über die Wirkung des Santonins und seiner Derivate auf die Wurmmuskulatur, und Bemerkungen zur Wirkung des Oleum Chenopodii.* Die Wrkg. des Santonins auf Würmer ist peripherer Natur und läßt sich an der in froschisotoner Ringerlsg. isolierten Ringmuskulatur von Regenwürmern studieren und graphisch registrieren. Das Santonin versetzt die in einem relativen Ruhezustand befindliche Muskulatur in einen dauernden Erregungszustand (Tonuszunahme und Zuckungen). Die Wrkg. ist reversibel, wenn die santoninhaltige Ringerlsg. (1 : 5000) durch reine Ringerlsg. ersetzt wird. Die Wirkungsstärke ist proportional der Giftkonzentration. Der Mechanismus der Santoninwrkg. gleicht demnach im Prinzip dem der Narkotica, mit dem Unterschied, daß die Änderung der motorischen Tätigkeit nicht nach der negativen lähmenden, sondern nach der positiven erregenden Richtung verläuft. In ähnlicher Weise zeigt sich die Wrkg. des Santonins an der isolierten Blutegelmuskulatur, weniger leicht an der Muskulatur von Ascaris. Die tonussteigernde Wrkg. gewisser Alkaloide — *Nicotin*, *Arecolin*, *Pilocarpin* und *Physostigmin* — ist sowohl in ihrer Intensität wie Qualität von der Santoninwrkg. deutlich verschieden.



I.



II.

Zum Studium der *Abhängigkeit der Santoninwrkg. von der Konstitution* wurden *Santonin* (I.) und einige Derivate — *Santoninsäure*, *Chromosantonin*, *Santoninoxim*, *Desmotroposantonin*, *α-Santonan*, *δ-Oxysantonin*, *Mono-* u. *Dichlorsantonin*, *α-Tetrahydrosantonilid* (II.) (WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2483; C. **1914**. II. 1051) — an der isolierten Regenwurmmuskulatur, am isolierten Froschherz (Lähmung) u. an Mäusen und Kaninchen (krampferregende Wrkg.) geprüft. Hierbei zeigten sich die wurmmuskelerregende und die Froschherzwrkg. in völliger Abhängigkeit von dem Bestehen der Lactongruppe; sie waren bei sämtlichen Derivaten des Santonins, soweit sie Lactone sind, vorhanden. Das Na-Salz der Santoninsäure ist unwirksam. Ebenso schwindet auch die bei anderen Lactonen (*Pilocarpin*, *Cumarin*) vorhandene wurmmuskelerregende Wrkg. bei der Überführung in die zugehörige Oxysäure. Die krampferregende Wrkg. auf Säugetiere wird dagegen nicht von der Lactongruppe verursacht und läßt sich durch verschiedene Eingriffe am Naphthalinkern des Santonins unabhängig von der Stärke der Wurmwirkung abschwächen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 190—217. 2/11. 1915. Freiburg i. B. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Helene Börner, *Ursache der Steigerung der Adrenalinwirkung auf den Kaninchenblutdruck durch Hypophysenextrakte.* Die von KEPINOW (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **67**. 247; C. **1912**. I. 1728) entdeckte Eigenschaft der Hypophysenextrakte, die Wrkg. des Adrenalins erheblich zu steigern, läßt sich ohne Annahme einer Sensibilisierung der Adrenalinangriffspunkte am Gefäßsystem durch Hypophysenextrakt erklären. Da nämlich die Hypophysenextrakte das Schlagvolumen des Herzens und die Schlagfrequenz stark vermindern, sinkt das Minutenschlagvolumen bis auf die Hälfte oder $^1/_3$. Dadurch wird bewirkt, daß das in den Kreislauf injizierte Adrenalin von einem 2—3 mal kleineren Blutquantum aufgenommen wird als bei normalen Kreislaufsverhältnissen, so daß die Adrenalinkonzentration vergrößert wird, und damit der blutdrucksteigernde Effekt sowohl hinsichtlich der Höhe als der Dauer nach verstärkt erscheint. Die Zunahme der Adrenalinkonzentration konnte mittels der Froschgefäßmethode durch Messungen der im Carotisblut nach Injektionen von Adrenalin auftretenden Adrenalinmengen unmittelbar nachgewiesen werden. Für diese Erklärung der „Sensibilisierung" spricht ferner der Umstand, daß sie dieselben Maximalwerte erreicht, wie sie in umgekehrter Proportion für die Blutumlaufszeiten gelten. Sowohl die Steigerung der Adrenalinwrkg. wie die Herzstörung geht spontan nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. vorüber, und sie ist bei einer Reinjektion viel schwächer. Schließlich wird die Wirksamkeitssteigerung für Adrenalin auch bei einigen anderen Kreislaufsgiften — β-Imidazolyläthylamin, Aposcopolamin, Nicotin — beobachtet, und sie fehlt am Katzenblutdruck, da das Katzenherz durch Hypophysensubstanzen nicht gelähmt wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 218—49. 2/11. 1915. Freiburg i. B. Pharmakol. Inst d. Univ.) GUGGENHEIM.

Medizinische Chemie.

Wolfgang Weichardt, *Über die unspezifische Therapie von Infektionskrankheiten.* Von verschiedenen Autoren ist berichtet worden, daß Typhus und andere Infektionskrankheiten nicht nur von den spezifischen Impfstoffen, sondern auch durch Impfstoffe anderer Bakterienarten, sowie durch gewisse chemische Substanzen (Histamin, Deuteroalbumose von MERCK) günstig beeinflußt wurden. Die Mißerfolge, die mit dieser unspezifischen Therapie von anderer Seite erzielt wurden, führt WEICHARDT auf dieselben Ursachen zurück, welche das Wesen der von ihm als Protoplasmaaktivierung bezeichneten Rk. bilden. Er hat beobachtet, daß es gelingt, durch Kochsalzinjektion bei günstiger Dosierung Leistungssteigerungen hervorzurufen, und nimmt an, daß bei den erwähnten Mißerfolgen die Aktivierung nicht getroffen wurde. Nur eine bestimmte Dosis, die im richtigen Verhältnis zum Individuum u. jeweiligen Krankheitszustand steht, führt zu gesteigerter Leistungsfähigkeit. Zu große Dosen bewirken verminderte Leistungen, bei zu kleinen wird gar keine Wirkung erzielt. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1525—26. 9/11. 1915. Erlangen. Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Otto Hess, *Spezifische Pneumoniebehandlung mit Optochin (Äthylhydrocuprein).* Das Optochin hat bei menschlicher Pneumonie eine günstige spezifische Wirkung gezeigt. Die besten Erfolge sind bei frühzeitig einsetzender Optochinbehandlung zu erwarten. Eine fraktionierte Dosierung in Form von 6-mal 0,2 g Optochin. hydrochl. höchstens 6-mal 0,25 g wird empfohlen. 1,5 g als Tagesdosis soll nicht überschritten werden. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1528—32. 9/11. 1915. Coblenz. Festungslazarett.) BORINSKI.

Erich Leschke, *Die Dosierung des Optochins und seine Anwendung bei Pneumonie und anderen Pneumokokkeninfektionen.* Die mittels der Optochinbehandlung

bei verschiedenen Pneumokokkenerkrankungen gewonnenen Ergebnisse werden besprochen. Zur Vermeidung der häufig beobachteten vorübergehenden Schwächung des Sehvermögens ist eine kontinuierliche, gleichmäßige Resorption des Optochins von größter Bedeutung. Um diese zu erreichen, empfiehlt sich die Verabreichung kleiner Einzeldosen und die Anwendung der schwerlöslichen Verbb. (Optochinbase und Optochinsalicylsäureester) statt des leichtlöslichen, salzsauren Optochins. Die Darreichungsart bei den verschiedenen Pneumokokkenerkrankungen wird angegeben. (Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 1359—63. 11/11. 1915. Berlin. II. Med. Univ.-Klinik d. Charité.) BORINSKI.

Ernst Nathan, *Über das angebliche Vorkommen einer positiven Wassermannschen Reaktion beim Pemphigus.* Im Gegensatz zu den Angaben von HESSE (Wien. klin. Wchschr. **28**. 62) fiel in 12 Fällen von Pemphigus vulgaris, bezw. vegetans die WASSERMANNsche Rk. stets einwandfrei negativ aus. (Berl. klin. Wchschr. **52**. 1183—84. 15/11. 1915. Frankfurt a/M. Dermatolog. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

L. Dünner, *Die Agglutination bei Ruhr und ruhrartigen Erkrankungen.* Bei Verwendung des KRUSE-SHIGAschen Stammes ist ausschließlich eine grobklumpige Agglutination bei einer Verdünnung von 1 : 50 und mehr als für Ruhr spezifisch zu betrachten. Eine feinkörnige Agglutination des Dysenteriebacillus ist, auch wenn sie in höherer Verdünnung auftritt u. vollständig ist, diagnostisch nicht verwertbar. (Berl. klin. Wchschr. **52**. 1184—85. 15/11. 1915. Berlin. I. mediz. Abt. u. bakter. Lab. d. städt. Krankenhauses Moabit.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

Wilhelm Völtz und **H. Jantzon**, *Die Konservierung der Kartoffeln durch wilde Säuerung und durch Reinzuchtsäuerung.* Für die wilde Säuerung roher geriebener und geschnitzelter Kartoffeln kommen nur wasserundurchlässige Gruben in Betracht, weil die Nährstoffverluste sehr groß sind, wenn Zellsaft versickert. Unter günstigen Bedingungen betragen die Nährstoffverluste 5—10%. Bei der Einsäuerung von gedämpften Kartoffeln in Erdmieten betragen die Rohprotein- und Nährstoffverluste ca. 15—20%, bei der Einbringung in gemauerte Gruben 5—10%. Das Gelingen der wilden Säuerung ist vielfach vom Zufall abhängig. Zwecks Reinzuchtsäuerung wurde mit den Kaltsäurepilzen Bac. cucumeris fermentati oder Bac. lactis acidi oder mit dem Warmsäurepilz Bac. Delbrücki, bezw. mit Mischkulturen gearbeitet. Die Reinzuchtsäuerung gelingt im Herbst u. Frühjahr. Bei rohen Kartoffeln betragen die Nährstoffverluste 5—10%, bei gedämpften Kartoffeln bis 5%. Hinsichtlich der produzierten Milch- und Fettmenge waren die durch Reinzuchtsäuerung konservierten rohen und gedämpften Kartoffeln am wertvollsten. (Landw. Jahrbb. **48**. 493—534. 26/10. 1915. Ernährungphysiol. Abt. Inst. f. Gärungsgewerbe Berlin.) SCHÖNFELD.

Wilhelm Völtz und **Walter Dietrich**, *Die Verwertung roher, gedämpfter und durch Reinzuchtsäuerung konservierter roher und gedämpfter Kartoffeln für die Milchleistung.* (Vgl. vorst. Ref. und Ztschr. f. Spiritusindustrie **37**. 449; C. **1914**. II. 1282.) An Kühen angestellte *Fütterungs*verss. ergaben folgendes. Gedämpfte und eingesäuerte rohe Kartoffeln hatten keine große Wrkg. auf den Milchertrag. Eingesäuerte, gedämpfte Kartoffeln steigerten den Milchertrag. Die höchsten Milcherträge wurden durch rohe Kartoffeln erzielt. Der Fettgehalt und der Trockensubstanzgehalt wurden durch sämtliche Kartoffelpräparate gesteigert. Die größten

Quantitäten an protein- u. fettfreier Trockensubstanz wurden durch rohe Kartoffeln, zweitens durch eingesäuerte, gedämpfte, drittens durch gedämpfte Kartoffeln erzielt. (Landw. Jahrbb. **48**. 535—69. 26/10. 1915.) SCHÖNFELD

A. Freiherr von Nostitz, *Desinfektionsversuche auf Moorboden.* Es wurde untersucht, ob sich auf Hochmoor durch Desinfektion eine Ernteteigerung erreichen lassen würde. Als Desinfektionsmittel kamen *Carbolineum*, *Chlorkalk* und $KMnO_4$ in Betracht. Die Ergebnisse werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt. Die Behandlung des Bodens mit Desinfektionsmitteln, besonders mit einem geeigneten Carbolineum hatte eine bedeutende Steigerung des Ernteertrages zur Folge. Die mit Carbolineum erzielten Ergebnisse waren um so günstiger, je früher von der Saat es angewandt wurde. Ein an leichtflüchtigen Bestandteilen reiches Carbolineum war zur Bodendesinfektion um ein vielfaches geeigneter, als ein an diesen Bestandteilen armes. Das Carbolineum beeinflußte in erster Linie den *Bakterien-* u. *Nematodengehalt* des Bodens. (Landw. Jahrbb. **48** 587—606. 26/10. 1915. Techn. Hochschule München.) SCHÖNFELD.

A. Stutzer und **W. Haupt**, *Die Verdaulichkeit der Kiefernadeln.* Verss. an Hammeln ergaben, daß Kiefernadeln als Futtermittel nicht verwendbar sind. Die Verdaulichkeitskoeffizienten von Wiesenheu u. Kiefernnadeln werden durch folgende Zahlen ausgedrückt: Organ. Substanz: Heu 56,0, Nadeln 24,3; Rohprotein 50,5 und —14,9; Rohfaser 52,3 und 25,7; N-freie Extraktstoffe 59,3 und 17,8. Das Protein der Kiefernnadeln war nicht unr unverdaulich, sondern verminderte die Verdaulichkeit der im übrigen Futter enthaltenen Proteinstoffe. Durch Behandeln mit A. konnte die Verdaulichkeit der Nadeln etwas erhöht werden; die Minusverdaulichkeit der Proteine betrug aber noch 5%. Mit abgefallenen Nadeln erhielten Vff. noch schlechtere Ergebnisse. (Landw. Jahrbb. **48**. 571—85. 26/10. 1915.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Mrazec und **D. Rotman**, *Beiträge zur Petrographie von Ägypten und der Sinaihalbinsel. I. Granitische Gesteine der Insel Shadwan.* Vff. geben eine kurze Beschreibung von der Tektonik der an das Rote Meer grenzenden Länder u. berichten dann über die Granitgesteine der Insel Shadwan. Der mittelkörnige biotitarme Granit hat Schlieren von Tonalit, quarzführendem Diorit und Dioritporphyrit (Quarzglimmerporphyrit). Bei der großen Frische der Gesteine werden die mikrolithischen, weißen Glimmer, der Epidot der Plagioklase u. die Chloritisierung des Biotits als bereits während der Verfestigung des Magmas entstanden aufgefaßt. (Bull. d. l. Section scientifique d. l'Acad. Roumaine **4**. 71—81. 15/7. 1915. Bukarest.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Ein neues Alkaligranitgestein, Eukolit enthaltend.* In einer Schlucht östlich vom Dorf Ampasibitika auf Madagaskar werden Hornsteine und krystalline Kalke von bis über 1 m mächtigen Gängen durchsetzt, deren vorwiegend feinkörniges, fast mikrogranitisches Gestein aus reichlichem Quarz, Alkalifeldspäten, Ägirin u. Riebeckit besteht. Dazu kommen noch kleine, gelbe Pyrochloroktaeder u. aus Quarz und Zirkon bestehende Pseudomorphosen nach einem vollständig verschwundenen Mineral. Das letztere wurde in anderen unregelmäßig gebänderten Gängen aufgefunden, besitzt gelbbraune oder Rosafarbe, D. 2,97 und gehört nach seinen optischen Eigenschaften zur Eudialyt-Eukolitgruppe. Seine Lsg. in HCl enthielt nach PISANI 40,0 SiO_2, 16,4 ZrO_2, 22,5 $(Ce,La,Di)_2O_3$, 5,6 FeO, 0,1 MnO, 6,1 CaO, 6,6 Na_2O, der Rest $(Cl,F,H_2O?)$ ließ sich nicht bestimmen. Demnach liegt ein

Cereukolit vor, der sich von den seither bekannten durch seinen geringen Gehalt an SiO_2, CaO, Na_2O und durch seinen Reichtum an Cererden unterscheidet. — Damit ist ein Eukolit zum ersten Male in einem Granit nachgewiesen worden, bis jetzt glaubte man, die Mineralien dieser Gruppe seien auf die Nephelinsyenite beschränkt. Nach 4 Bauschanalysen verschiedener Varietäten der eukolitführenden Gesteine (PISANI Analytiker) ist der Rockallit das einzige vergleichbare Gestein, derselbe ist viel ärmer an Kalk, führt aber auch nebeneinander Zirkon und Cererden. Vf. hält für den neuen Typus die Bezeichnung *Fasibitikit* für angebracht. Dieses Gestein vervollständigt die Reihe der Lujavrite. Es sind das Nephelinsyenite, welche teils sehr reich, teils arm oder frei von Nephelin sind u. mineralogisch durch ihren Reichtum an Ägirinnadeln, sowie durch die Ggw. von Eudialyt gekennzeichnet sind. Bis jetzt waren nur Lujavrite bekannt, in denen wegen der Armut an Kieselsäure Feldspäte fehlen, an deren Stelle vielmehr Nephelin tritt. Der Fasibitikit bildet das entgegengesetzte Ende der Reihe; indem er trotz seines Kieselsäureüberschusses (Quarz statt Nephelin) die anderen mineralogischen und strukturellen Eigentümlichkeiten der Lujavrite festhält. Die analysierten Fasibitikite enthielten ausschließlich oder hauptsächlich Albit, es liegen aber auch solche vor, die wesentlich Natronorthoklas enthalten u. sich darin den Groruditen nähern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 253—58. [6/9.* 1915.].) ETZOLD.

Adolf Utendörfer, *Beiträge zur Petrographie des Hühnberggesteins zwischen Schmalkalden und Friedrichroda.* Das Gestein ist ein *Diabas* (*Olivindiabas*, *Mesodiabas* der preußischen Karten). Sein intrusiver Charakter wird durch das Fehlen von Tuffen und durch die wahrscheinlich 25 m weit reichende Metamorphose der hangenden Sedimente bewiesen. Die Gemengteile werden eingehend beschrieben, es sind Feldspat (Plagioklas der Labrador-Bytownitreihe und Orthoklas), *Augit* (Analyse unten), der chemisch dem des Gabbros der Baste und des Ettersberges sehr nahe steht, Hornblende meist in Verwachsung mit dem Pyroxen und lokal in Epidot umgewandelt, Titan- und Magneteisen, Schwefelkies, Biotit, Apatit, Zirkon, Quarz in mikropegmatitischer Verwachsung mit dem Feldspat und aus dem Nebengestein herrührend, schließlich als Zwischenmasse Glas, das meist anisotrop geworden ist. Die Ausscheidungsfolge ist Plagioklas, Olivin, Augit. Zum Schluß werden die Varietäten unter Beifügung von Analysen (Steinbruch im Kleinen Schmiebach, im Mittleren Hühnberg) besprochen.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O bis 110°	H_2O bis 1300°	CO_2
50,82	1,23	2,64	0,12	9,69	14,81	18,80	0,29	0,35	0,10	0,49	0,30.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1915**. 623—33. 1/11.; 642—53. 15/11. 1915. Schmalkalden.) ETZOLD.

Ed. Donath, *Zur Genesis des Erdöles.* Ausführlichere Unterss. des *Raibler Fischschiefers* und des darin vorkommenden Öles stützen die ENGLER-HÖFERschen Theorien über die *Entstehung des Erdöles.* Das in dem Schiefer vermutete Cholesterin (vgl. Petroleum **8**. 1493; C. **1913**. II. 1613) konnte nachgewiesen werden; ebenso ergab sich ein Gehalt an Fettsäuren oder fettsäureähnlichen Substanzen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **18**. 171—75. 15/10. 1915. Chem. technol. Lab. d. Dtsch. techn. Hochschule. Brünn.) JUNG.

Analytische Chemie.

R. S. Mc Bride und **J. D. Edwards**, *Die Bleiacetatprobe auf Schwefelwasserstoff im Gas.* Es sind die günstigsten Bedingungen für die Unters. von *Gas* auf

seinen H_2S-*Gehalt* mittels der *Bleiacetatprobe* ausgearbeitet worden. Die Unterss. erstreckten sich auf die Papiersorte, Stärke der Bleiacetatlsg., Feuchtigkeit des Gases, Schnelligkeit des Gasstromes und die verwendete Apparatur. Auf Grund der gefundenen Resultate wird eine 5%ige Bleiacetatlsg. empfohlen, u. das Papier soll feucht verwendet werden. Obgleich die Gasfeuchtigkeit auf das Versuchsresultat von Einfluß ist, ist bei Verwendung feuchten Papieres u. kurzer Versuchsperioden das Ergebnis so gut wie unabhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt des Gases. Jedenfalls ist es unpraktisch, das Gas zu trocknen oder bis zu einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt zu sättigen. Der übliche Gasstrom von 5 Kubikfuß pro Stunde hat sich als am günstigsten erwiesen. Die Versuchsdauer ist für die Empfindlichkeit der Probe wichtig. Ein Vers., bei welchem das Gas das Papier direkt berührt, ist empfindlicher als andere Versuchsanordnungen. Bei Einhaltung bestimmter Bedingungen hat die entstandene Färbung quantitativen Charakter. (Journ. Franklin Inst. **178**. 639—42. Nov. 1914.) JUNG.

F. Emich, *Die Mikrochemie.* Fortschritte in den Jahren 1913 u. 1914. (Chem.-Ztg. **39**. 789—92. 20/10. und 838—40. 3/11. 1915.) JUNG.

A. L. Day, **R. B. Sosman** und **J. C. Hostetter**, *Die Bestimmung der Dichte von Mineralien und Gesteinen bei hohen Temperaturen.* Vff. zeigen zunächst, daß die vorhandenen Angaben über die Volumänderung beim Schmelzen sich erheblich widersprechen. Um zu besseren Resultaten zu gelangen, nahmen Vff. Wägungen der verdrängten Fl. von bekannter D. vor. Von ausschlaggebender Bedeutung ist dabei das Material der Apparate (Graphit, der sich in reduzierender Atmosphäre nicht ändert, Marquardtporzellan, das unter 1600° nicht merkbar erweicht, und Alundum, [Al_2O_3], das bei etwa 2050° schm., aber sehr porös ist. Reine Magnesia ist auch verwendbar, aber wenig haltbar). Die an die Fl. zu stellenden Ansprüche (hohen Kp., niedrigen F., zwischen beiden geringe Flüchtigkeit, hohe D., keine chemische Rk. mit Graphit, kein Angriffsvermögen auf die zu prüfenden Mineralien) erfüllen Ag u. Sn am besten. Die zu prüfende Substanz (leichter als das Metall) wurde unter einen umgestülpten Graphittiegel gebracht. Die Messung bestand in der Best. des Gewichts, das notwendig war, um den Tiegel und die Substanz bis zu einer gegebenen Höhe am Stiele des Tiegels unterzutauchen. Die Einzelheiten über die Apparatur sind im Original nachzulesen. Es war möglich, das Volumen von Metallen u. festen und fl. Silicaten von 250—1600° zu bestimmen. Die grundlegende Konstante ist der Ausdehnungskoeffizient des Graphits (DAY u. SOSMAN, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**. 490; C. **1912**. II. 1894), die Volumina von Sn, Pb und dem Sn, Pb-Eutektikum im fl. Zustande bei verschiedenen Tempp. werden in einer Tabelle gegeben. Die Volummessungen am Quarz bis 1600° zeigen eine Volumdilatation, die mit Annäherung an den Umwandlungspunkt 575° rapid ansteigt. Bei etwa 1300° erscheint eine zweite, unter diesen Bedingungen irreversible Dilatation infolge der B. von Cristobalit. Granit besitzt eine ähnliche Kurve, oberhalb 575° unterliegt er einer bleibenden Dilatation infolge der auflockernden Wrkg. der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten seiner Mineralien und des Entweichens von Gasen. Das Volumen des Diabasglases wurde bis zu 1250° bestimmt und mit den bekannten Werten von BARUS verglichen (U. St. Geol. Surv. Bull. **103**. 25). Widersprüche in dessen Beobachtungen beruhen auf Krystallisationen während der Abkühlung. Der Diabas dehnt sich bei der Verflüssigung beträchtlich aus. Der Volumunterschied zwischen dem krystallinen u. dem glasigen (flüssigen) Diabas bei 1150° (Schmelzbeginn des krystallinen Gesteins) beträgt etwa 10,9% des Volumens des Glases oder 12% des Volumens des krystallinen Gesteins bei dieser Temp. Bei 0° beträgt diese Differenz 7,7% des Gesteinsvolumens. Ein Ver-

gleich der spezifischen Volumina von Quarzit u. Feldspatsandstein einerseits und dem fl. Diabas anderseits bei der gleichen Temp. zeigt, daß der Diabas dichter ist; Schollen und Bruchstücke von Sandstein werden daher in letzterem emporzuschwimmen streben [vgl. Sandsteineinschlüsse im Palisadendiabas (SOSMAN und MERWIN, Journ. of the Washington Acad. of Sciences **3**. 389; C. **1914**. I. 1013)]. Die flüchtigen Komponenten, von denen der Diabas jetzt frei ist, scheinen seine Intrusionstemp. wesentlich geändert zu haben und machen es gegenwärtig unmöglich, die Frage nach dem relativen Volumen unter den ursprünglichen Bedingungen der Intrusion vollkommen zu lösen. Zunächst werden nicht natürliche Gesteine, sondern gasfreie, im Laboratorium dargestellte Silicate mit bezug auf die Volumänderungen bei hohen Tempp. zu studieren sein. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **40**. 119—62. Geophysikal. Lab. Washington. Sep. v. Vff.) ETZOLD.

Fritz Sommer und **Heinrich Pincas**, *Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure. Berichtigung.* In der auf Seite 35 referierten Abhandlung muß es heißen: Der wie üblich bereitete Sodaauszug wird mit einem kleinen Überschuß von N_3Na versetzt, mit H_2SO_4 oder Essigsäure schwach angesäuert und nach einigen Minuten der Rest der *Stickstoffwasserstoffsäure* fortgekocht usw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. Ges. **48**. 2096. 11/12. [30/11.] 1915. Berlin.) SCHÖNFELD.

W. Stüber und **A. Burger**, *Über die quantitative Bestimmung von Formaldehyd in eisenhaltigen Formalinlösungen.* Das von G. LOCKEMANN (Gesundheitsingenieur **38**. 25; C. **1915**. I. 1229) angegebene Verf. zur Best. von Formaldehyd in eisenhaltigen Lsgg. führte bei der Nachprüfung zu unrichtigen Ergebnissen. (Gesundheitsingenieur **38**. 537. 20/11. 1915. Berlin. Chem. Abt. d. Medizinalamtes d. Stadt Berlin.) BORINSKI.

H. J. F. de Vries, *Untersuchungen über die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes von Kartoffeln.* Während 3 Jahren wurde in einer großen Anzahl *Kartoffelproben* die *D.* und der wahre *Stärkegehalt* bestimmt. Folgende Methoden wurden genau beschrieben und nachgeprüft: 1. *Best. der D. von Kartoffeln mit der Reimannschen Wage.* 2. *Best. der D. nach Stohmann.* 3. *Best. des wahren Stärkegehaltes nach der polarimetrischen HCl-Methode von Ewers* (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 8; C. **1909**. I. 691). Ferner gelangte die *Methode von Baumert-Bode* (Ztschr. f. angew. Ch. **1900**. 1074; C. **1900**. II. 1134) *zur Bestimmung der Stärke* zur Untersuchung. Die Ergebnisse sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Aus der Unters. ergeben sich folgende Schlüsse: Bei der Best. der D. von Kartoffeln ist die Wage von PAROW oder REIMANN der Methode von STOHMANN vorzuziehen. Den genauesten Wert für den wahren Stärkegehalt von reinem Kartoffelstärkemehl liefert die indirekte Analyse: 100 — (Flüchtigkeit bei 120° + Asche + Zellstoff + Ätherextrakt + Eiweißstoffe + eventuelle Pentosane). Bei der indirekten Analyse ist nur der Teil des gefundenen Pentosangehaltes in Betracht zu ziehen, der nach Abziehen des scheinbaren Pentosangehaltes zurückbleibt, welchen man findet in einer der Stärkemehlmenge äquivalenten Dextrosemenge. Die Methode von BAUMERT und BODE liefert bei reiner Kartoffelstärke niedrigere Werte als die indirekte Analyse. Mit vorangehender Verkleisterung wurden nach BAUMERT u. BODE in Kartoffelstärke manchmal höhere Werte gefunden, in getrockneten Kartoffeln aber manchmal weniger als ohne Verkleisterung. Bei der Methode von BAUMERT-BODE empfiehlt es sich, die im Autoklaven erhaltenen Lsgg. mit Dampf zu behandeln, statt auf freier Flamme zu erhitzen; Trocknen des Stärkemehls bei 130—135° ist dem Trocknen unter Durchsaugen von Luft vorzuziehen. Das von EWERS angegebene spezifische Drehungsvermögen von Kartoffelstärke = 195,4° wurde in 2 Fällen

(Konz. 2,5 auf 100 ccm) bestätigt. Beim Auflösen der Stärke nach Baumert-Bode und Ewers findet auch Zers. statt; es bilden sich Fehlingsche Lsg. reduzierende Stoffe. Da nach den Unterss. von Waterman (vgl. Chemisch Weekblad **12**. 48; C. **1915**. I. 761) beim Trocknen von Kartoffeln bei tieferen Tempp. Saccharon aus Stärke gebildet wird, so gebraucht man für die Best. der Stärke am besten frische, zu einem Brei geraspelte Kartoffeln. Die Methode von Ewers liefert, angewendet auf 10 g frischen Kartoffelbrei nach Absaugen des Fruchtwassers, richtige Werte, wenn man den Wert für $\alpha_D = 195{,}4^0$ annimmt. Die Berechnung des Stärkegehaltes nach den Tabellen von Behrend, Märcker, Morgen liefert um 0,5% niedrigere Werte, als die Methode von Behrens, bezw. die von Baumert-Bode. Beim Mahlen der Kartoffeln mit der Mühle von Dreefs geht ein Teil der Stärke in l. Stärke über. Der wahre Stärkegehalt von Kartoffeln mit gleicher D. kann in weiten Grenzen differieren. Der Best. der Stärke mittels der D. ist also kein wissenschaftlicher Wert zuzusprechen. Nur die chemische Analyse ergibt den wahren Stärkegehalt. An Stelle der Tabelle von Behrend, Märcker u. Morgen empfiehlt sich die Verwendung der neuen Groningschen *Tabelle zur Best. des wahren Stärkegehaltes und der Dichte* (s. im Original), welche auf Grund der Unters. des Vfs. ausgearbeitet wurde. Die Angaben dieser Tabelle gelten für Kartoffeln mit 15—20% Stärke. Auch diese Tabelle ist nur für die Praxis geeignet u. nicht für wissenschaftliche Unterss. (Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstation **1915**. 82 Seiten. Groningen. Sep. v. Vf.) Schönfeld.

Keller, *Beitrag zur Untersuchung von Kakao.* (Vorläufige Mitteilung.) Das sicherste Mittel zur Erkennung eines Schalengehaltes ist meistens das Mikroskop; am charakteristischsten sind die großen Spiralgefäße der Schalen. Sind die Schalen in sehr fein gemahlenem Zustande beigemengt, so ist der mkr. Nachweis schwierig. In diesem Falle ist das Filsingersche oder ein anderes Schlämmverf. nicht zu empfehlen, sondern die Königsche Rohfaserbest. mit folgender Abänderung auszuführen. Nach dem Kochen mit Glycerinschwefelsäure wird die unter 100° abgekühlte Fl. mit h. W. auf etwa 1500 ccm verd. und über Nacht beiseite gestellt. Dann wird abgesaugt und der Bodensatz nacheinander mit h. W., h. A. und Ä. ausgewaschen. Einen Kakao mit mehr als 13% Rohfaser bezeichnet Vf. als verfälscht, einen solchen mit 11—13% als verdächtig, bezw. minderwertig. — Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß reines Kakaofett fast weiß, das Fett der Schalen aber intensiv gelb bis bräunlichgelb ist, und daß sich bereits ein Zusatz von 2% Schalen durch die gelbliche Farbe des Ätherextraktes bemerkbar macht. Eine annähernd quantitative colorimetrische Best. des Schalengehaltes auf diesem Wege erscheint möglich. (Apoth.-Ztg. **30**. 560—61. 6/10. 1915.) Düsterbehn.

G. Wenger, *Ein Beitrag zur Bestimmung des Fettgehaltes im Käse.* Bei der Fettbest. ist das Extraktionsmittel von grundsätzlicher Bedeutung, worauf bereits Allemann (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **4**. 253; C. **1913**. II. 1337) und Brodrick-Pittard (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **29**. 112; C. **1915**. I. 710) aufmerksam machen. Vf. hat nach dem abgeänderten Extraktionsverf. nach Allemann (l. c.) gearbeitet; es wurden 1—5 g Käse in dem Allemannschen Glaseinsatz abgewogen u. durch Erhitzen mit 20 ccm 20—25%ig. HCl im sd. Wasserbade aufgeschlossen. Dann wurde die Extraktion in Gang gesetzt, wobei meist eine Dauer von $2^1/_2$—3 Stdn. genügte. An Extraktionsmitteln wurden verwendet Ä., PAe., ein Gemisch gleicher Teile Ä. u. PAe., sowie ein solches Gemisch nach Zugabe von 10 ccm A. Außerdem wurde noch derart verfahren, daß in einem etwa 60 ccm fassenden Erlenmeyerkölbchen 2—4 g Käse mit 10 ccm 25%ig. HCl durch Erwärmen aufgeschlossen wurden, und daß dann die Lsg. in einem Stand-

zylinder 4-mal je mit 50 ccm des Extraktionsmittels ausgeschüttelt wurde. Die an 3 Käsen ausgeführten Vergleichsverss. ergaben die Überlegenheit des abgeänderten Verf. von ALLEMANN unter Verwendung von Ä. als Extraktionsmittel. (XXVIII. Jahresbericht d. Bernischen Molkereischule Rütti-Zollikofen; Milchwirtschaftl. Zentralblatt **44**. 324—30. 1/11. 1915.) RÜHLE.

P. Köthner, *Über den Sterilisationswert von Katacid und die Bakterienfällung durch Eisenhydroxyd.* Zur Prüfung der Katacidtabletten (Zus. pro Tablette: 0,45 g H_2O_2, 0,625 g Citronensäure, 0,025 g Katalase) war von H. STRAUSS (Med. Klinik **1915**. 3—8) ein Verf. beschrieben worden, nach welchem je 1 l des infizierten und dann mit Katacid desinfiziertem W. mit 10 ccm einer 10%ig. Lsg. von $Na_2CO_3 + 10H_2O$ und mit 10 ccm 20%ig. $FeCl_3$ gefällt wird und aus dem Nd. Drygalskiplatten gestrichen werden. Vf. weist nach, daß diese Methode einerseits irreführend, andererseits zur Prüfung von Katacidtabletten überhaupt nicht verwendbar ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 118—37. 2/11. 1915. Marburg. Pharmakol. u. Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

M. Tsurumi, *Versuche zur praktischen Verwertung der Amboceptorablenkung.* WASSERMANN und BRUCK hatten gezeigt, daß das Phänomen der Komplementbindung nicht nur mit korpuskulären Bakterien, sondern auch mit gel. Bakterienstoffen gelingt. WEIL hat dann nachgewiesen, daß zwischen der Avidität des Amboceptors einerseits zu dem gel. Antigen und anderseits zu dem aus Bakterien bestehenden Antigen eine Differenz besteht, indem die Bakterien eine größere Avidität besitzen. Es sollte experimentell nachgeprüft werden, ob sich aus diesem verschiedenen Verhalten eine Methode zur Identifizierung voneinander nahestehenden Bakterien aufbauen läßt. — Es wird eine Arbeitsweise beschrieben, mittels der es gelang, Stämme von Paratyphus A u. Paratyphus B in jedem Fall zu unterscheiden. Der Unterschied bestand darin, daß der Zusatz des homologen Stammes, also von Typhus zu einem Gemisch von Typhusextrakt und Typhusserum, den Amboceptor herausnimmt, so daß bei nachträglichem Zusatz von Komplement keine Komplementbindung mehr eintritt. Bei Zusatz eines Stammes, der nicht echter Typhus war, wurde der Amboceptor nicht aus der Mischung abgelenkt. Es wurde somit nachgewiesen, daß nachträglich zugesetzte heterologe Bakterien soviel weniger Amboceptor entziehen als der homologe Stamm, daß dieses Verf. diagnostisch zu verwerten ist. (Berl. klin. Wchschr. **52**. 1142. 1/11. 1915. Berlin-Dahlem Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Biologie.) BORINSKI.

B. M. Margosches und **Alfred Lang**, *Unterschiede in der Beschleunigung der Kjeldahlisation von Kohle und Koks.* (Ergänzung zu dem Ref. C. **1915**. II. 1029.) Verss. über die *Kjeldahlisationsdauer* von *Koksen* mit Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und Kaliumsulfat bestätigten die bereits bekannten Erfahrungen. Die Wrkg. von mit Metalloxyden imprägnierten Asbestproben war eine recht günstige, in den meisten Fällen wurde die Kjeldahlisation auf die Hälfte der Zeit herabgedrückt, es scheint jedoch, daß das Verhalten je nach der Härte des Kokses ein verschiedenes ist. Bei Anwendung von mit *Wolframsäure* imprägniertem Asbest wird bei *harten Koksen* die Dauer auf nur wenige Stunden herabgesetzt, bei Koksen geringer Härte ist die Kjeldahlisationsdauer mit WO_3-Asbest höher als bei Anwendung von Quecksilberoxyd. Die Wolframsäure scheint bei der Kjeldahlisation von Koksen die Rolle eines ephemeren Katalysators zu spielen. Vergleichende Verss. mit *Kohlen* und ihren *Verkokungsprodd.* zeigten, daß die Kjeldahlisationsdauer bei Kohlen durch Quecksilberoxyd, bei Koksen durch Wolframsäure herabgesetzt wird, entsprechende Ergebnisse wurde bei der Kjehldahlisation von Saccharose, Cellulose, Casein und deren Verkokungsprodd. erzielt.

Die Wolframsäure allein oder unter Mitanwendung von Quecksilberoxyd scheint demnach in bezug auf die Kjeldahlisationsdauer von Koksen, insbesondere harten Koksen, eine spezifisch günstige Wrkg. auszuüben, wobei die Härte und auch die Höhe der Verkokungstemp. des Verkokungsprod. maßgebend sind. In chemischer Hinsicht scheint das Verhalten der Wolframsäure im Zusammenhang mit der Bindung der C-At. im Mol. zu stehen, während es von der Höhe des prozentuellen C-Gehaltes der betreffenden Substanz unabhängig ist. (Chem.-Ztg. **39**. 673—75. 8/9. 1915. Lab. f. chem. Technol. I. d. Dtsch. Techn. Hochschule. Brünn.) JUNG.

Technische Chemie.

A. A. Klein und **A. J. Phillips**, *Die Hydratbildung des Portlandzements.* Der Vf. hat verschiedene *Calciumaluminate*, *Calciumsilicate*, bei verschiedenen Tempp. gebrannten *Kalk* verschiedener Korngröße und einige *Zemente* auf ihre *Hydratbildung* untersucht. Aus den Ergebnissen schließt er, daß beim Erhärten des Zementes zuerst innerhalb weniger Stunden die Aluminate unter B. von amorphem Tricalciumaluminat und teilweise von amorphem Aluminiumhydrat reagieren. Nach 24 Stdn. beginnt das Tricalciumsilicat, W. zu binden. Vom 7.—28. Tage krystallisiert das amorphe Aluminat, u. das β-ortho-Silicat bildet Hydrat. Die Eisenverbb. bilden keine Hydrate. Wenn ein Zement die Heißwasserprobe nicht hält, ist das auf die B. von Kalkhydratkrystallen beim Vorhandensein von feinem und hochgebranntem Kalk zurückzuführen. (Journ. Franklin Inst. **178**. 635—39. Nov. 1914.) JUNG.

Vl. Staněk, *Über die Zusammensetzung einiger böhmischen Melassen der letzten Jahre.* Die Dürre des Jahres 1911 und die anhaltenden Ndd. des Jahres 1912 konnten nicht ohne Einfluß auf die Zus. der Rübenwurzel und der Zuckerfabrikssäfte sein und mußten auch in der Beschaffenheit der Melassen zum Ausdruck kommen. Vf. hat deshalb 13 Melassen der Jahre 1911 und 1912 eingehend analysiert. Die Ergebnisse lassen in der Tat erhebliche Unterschiede in der Zus. erkennen; zum Vergleich werden auch 3 Melassen aus den Jahren 1908 und 1910 hinzugezogen, sowie je eine Zucker- und Spiritusfabriksschlempe. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**. 51—57. Nov. 1915. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

Daude, *Entzuckerung von Melasse durch Fällung oder Ausscheidung von Zuckerkalk.* (Vgl. Vf., Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1915**. 139; C. **1915**. I. 860.) Zusammenfassende Darst. der Entw. dieses Verf. an Hand von Patentschriften und Abbildungen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1915**. 617—40.) RÜHLE.

Karl Dieterich, *Kautschuk aus einheimischen Euphorbiaceen.* (Vgl. SCHEERMESSER, Pharmaz. Ztg. **60**. 591; C. **1915**. II. 1195.) Vf. weist auf die technische Undurchführbarkeit der Kautschukgewinnung aus einheimischen Euphorbiaceen und auf deren Unrentabilität hin und bestreitet zugleich das Vorhandensein einer Kautschuknot in Deutschland im gegenwärtigen Kriege. (Pharmaz. Ztg. **60**. 625 bis 626. 25/9. 1915. Helfenberg.) DÜSTERBEHN.

M. J. Taffanel, *Die Versuche zu Commentry über Kohlenstaubentzündungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 42; C. **1914**. I. 846.) Vf. beschreibt eine *Versuchsanlage für Kohlenstaubexplosionen* in einem verlassenen Schacht der Grube zu Commentry und teilt eine Reihe von Verss. mit, welche frühere von der Untersuchungsstation in Liévin angestellte Unterss. über Kohlenstaubexplosionen ergänzen

sollen. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **10**. 263—67. 15/10. 283—86. 1/11. 1915. Zentralausschuß der franz. Steinkohlenbergwerke. Versuchsstation Liévin.) GROSCHUFF.

Oskar Simmersbach und **Max Ziem**, *Destillationsuntersuchungen deutscher Steinkohlen.* Die Vff. untersuchten kennzeichnende Kohlen aus den 5 deutschen Kohlenbezirken (Rheinland, Westfalen, Niederschlesien, Oberschlesien, Saarbezirk) in dem verbesserten LESSINGschen App. (SIMMERSBACH, Stahl u. Eisen **33**. 1325). Die *Teerbildung* beginnt oberhalb 350° und hört bei 600° praktisch auf; das Maximum liegt im allgemeinen zwischen 450 und 500°, bei der oberschlesischen Kohle 50° tiefer. Die Temp. der Teerbildung hängt nicht vom Gehalt an flüchtigen Bestandteilen oder vom Sauerstoffgehalt der Kohle ab. Die Menge des Teers hängt weder vom Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, noch von dem Verhältnis C : H in der Kohle ab; dagegen wird sie vom Sauerstoffgehalt der Kohle beeinflußt. (Stahl u. Eisen **35**. 1122—29. 4/11. 1915. Breslau.) GROSCHUFF.

W. P. Dunbar, *Der Einfluß der Kaliabwässer auf die Lederfabrikation.* Es werden Unterss. mitgeteilt, die in der Lederfabrik AUGUST WEHL & Sohn vorgenommen wurden, um Aufklärung über die seit einigen Jahren beobachtete außerordentliche Verschlechterung ihrer Vacheleder zu schaffen. Die erwähnte Fabrik befindet sich in Celle u. liegt an dem von der Aller gespeisten Magnusgraben, aus welchem sie auch das für die Vorbearbeitung der Häute erforderliche W. entnimmt. Der Chlorgehalt des Allerwassers betrug in den Jahren 1886 u. 1887 ca. 38,3 bis 46,6 mg, in den Jahren 1891—1893 ca. 42,6—56,8 mg. Die Gesamthärte schwankte in diesen Jahren zwischen 9,9 und 12 deutschen Härtegraden, der Magnesiagehalt zwischen 11 und 19,8 mg im Liter. In den Jahren 1910 und 1911 wurden 107 bis 319,5 mg Chlor und 32,4—95,8 mg Magnesia im Liter gefunden. Vf. fand am 23. Juni 1914 356 mg Cl. Um die Frage beantworten zu können, ob eine Verhärtung des Allerwassers durch Kaliabwässer innerhalb der durch die Aufsichtsbehörde zugelassenen Grenze für die Lederfabrikation schädlich sei, wurden vergleichende Gerbverss. mit normalem Allerwasser und durch Zusatz von Endlaugen verhärtetem W. angestellt. Aus den Verss. ging hervor, daß ein Flußwasser, das durch Kaliabwässer bis zu dem von der Behörde zugelassenen Grade versalzen ist, für die Vachelederfabrikation völlig ungeeignet ist. Ferner wurde bewiesen, daß die beobachteten Fabrikationsschäden infolge der Versalzung des Allerwassers durch Kaliabwässer hervorgerufen worden waren. Das von PAESSLER in dieser Angelegenheit abgegebene Gutachten wird wiedergegeben. (Gesundheitsingenieur **38**. 501—6. 30/10. u. 517—23. 6/11. 1915. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) BORINSKI.

Patente.

Kl. 10b. Nr. 289069 vom 15/4. 1914. [6/12. 1915].

Karl Fohr, München, und **Emil Kleinschmidt**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Staub und zur Brikettierung mit Staub aus organischen, schmelzbaren Stoffen, wie Pech und Asphalt, durch Zerstäuben und genügend langes in-der-Schwebehalten der geschmolzenen Stoffe.* Es erfolgt die Zerstäubung von einer Stirnseite her in ein längliches Gehäuse hinein, das infolge Drehung oder Erschütterung den in ihm abgelagerten Staub austrägt, wobei im Falle der Brikettierung mit dem Staub das Brikettiergut in das Gehäuse eingeführt wird.

Kl. 12a. Nr. 289126 vom 14/5. 1913. [6/12. 1915].

Konrad Kubierschky, Eisenach, *Apparat zur Zerlegung von Flüssigkeitsgemischen in zwei Komponenten*, gekennzeichnet durch die gleichzeitige Anwendung von drei Kolonnen, die im geschlossenen Kreislauf miteinander verbunden sind, und von denen die eine dazu dient, aus dem Flüssigkeitsgemisch durch eine geeignete andere Fl. die eine Komponente herauszulösen, während in den beiden anderen Kolonnen die aus dem Löseprozeß erwachsenden beiden Lsgg. getrennt fraktioniert destilliert werden, so daß das Lösungsmittel rein wiedergewonnen wird.

Kl. 12c. Nr. 289026 vom 5/2. 1914. [2/12. 1915].

Georg Hanning, Hamburg, *Verfahren zur Ausführung von Auslaugungen aller Art.* Das Verf. besteht darin, die Bearbeitung in Schlagstiftmühlen, Schlagnasen Exzelsiormühlen, Dismembratoren, Desintegratoren o. dgl. vorzunehmen. Geht man in dieser Weise vor, so kann man mit geringen Mengen Fl. arbeiten, die Auslaugung wird auch sehr rasch bewirkt, u. man erhält eine außerordentlich konz. Lauge.

Kl. 12e. Nr. 289106 vom 29/3. 1914. [3/12. 1915].

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Akt.-Ges., Höllriegelskreuth bei München, *Verfahren zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten unter Druck mit nachfolgender Regenerierung der Absorptionsflüssigkeit durch Druckentlastung*, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierung der Absorptionsfl. unter Minderdruck in dem gleichen zur Druckabsorption dienenden Gefäß vorgenommen wird, dergestalt, daß die zu regenerierende Fl. durch einen Strom eines Gases durchspült wird, in welchem das absorbierte Gas entweder nicht vorhanden ist oder einen geringeren Partialdruck als den der Lsg. entsprechenden besitzt. Es ist so z. B. möglich, die Absorption von *Kohlenoxyd* durch eine Kupferchlorürlsg. zu einem mit technischem Erfolg durchführbaren Verf. auszugestalten, dem eine erhebliche industrielle Bedeutung, insbesondere für die Erzeugung eines kohlenoxydfreien *Wasserstoffes* zukommt.

Kl. 12e. Nr. 289161 vom 24/3. 1914. [6/12. 1915].

Ernst Rohlf, Kiel, *Verfahren zur Erzeugung und Erhaltung hoher Vakua.* Es wird in den zu evakuierenden Raum oder in eine Abzweigung desselben *Lykopodium* gebracht.

Kl. 12i. Nr. 289063 vom 12/1. 1913. [3/12. 1915].

Ehrich & Graetz und **Emil Podszus**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung reiner Massen, insbesondere Pulver, aus Bor, Titan, Zirkon*, dadurch gekennzeichnet, daß zur Entfernung von die Eigenschaft als Glühkörper störenden Beimengungen, insbesondere des Sauerstoffs, das kompakte Ausgangsmaterial auf mechanische Weise oder mit Hilfe des Lichtbogens zu einem Grad außerordentlicher Feinheit zerkleinert wird, in geeignete Formen gepreßt, vorgebrannt und durch längeres Sintern und bei einer dem F. naheliegenden Temp. in einer indifferenten Atmosphäre einem Reinigungsprozeß bei geeigneter Temperatursteigerung durch elektrischen Strom unterworfen wird.

Kl. 48c. Nr. 289102 vom 3/10. 1911. [3/12. 1915].

(Die Priorität der österr. Anmeldung vom 30/9. 1911 ist anerkannt.)

Vereinigte chemische Fabriken Landau, Kreidl, Heller & Co., Wien, *Verfahren zur Herstellung weißer Emaillen unter Verwendung von Metalloxydhydrat als Trübungsmittel*, dadurch gekennzeichnet, daß als Trübungsmittel alkaliarme Zirkoniumverbb., mit Ausnahme der kieselsäurehaltigen, in wasserhaltiger Form verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 289066 vom 3/1. 1914. [2/12. 1915].

Voigtländer & Lohmann, Metall-Fabrikations-Ges. m. b. H., Essen, Ruhr, *Verfahren zur Herstellung von beliebig großen Stücken beliebiger Form aus Wolfram- oder Molybdäncarbid oder aus einer Mischung dieser Carbide für Werkzeuge und Gebrauchsgegenstände aller Art*, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise gewonnenen Carbide feinst gepulvert werden, worauf aus ihnen durch Pressen in Formen aus Kohlenstoff Formstücke hergestellt werden und diese in einem Ofen beliebiger Konstruktion bis dicht an den F. der Carbide erhitzt werden, bis ein neuer Krystallisationsprozeß eintritt.

Kl. 12k. Nr. 289105 vom 26/9. 1913. [3/12. 1915].

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus den Elementen unter Benutzung von auf Trägern niedergeschlagenen Katalysatoren*, dadurch gekennzeichnet, daß als Kontaktträger Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat in der 10—20fachen Menge des Katalysators für sich allein oder in Mischung mit anderen Unterlagen Verwendung finden. Verbb. der Edelmetalle, wie z. B. Rutheniumchlorid, Rhodiumchlorid und Iridiumchlorid, die, für sich allein in den Kontaktofen gebracht, überhaupt keine katalytische Wirksamkeit zeigen, werden, wenn auf der 10—20fachen Menge Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat ausgebreitet, zu ausgezeichneten Katalysatoren. Für sich allein schon katalytisch wirksame Körper, wie z. B. rutheniumsaures Kalium, erhöhen ihre Leistungsfähigkeit, auf der genannten Unterlage verteilt, ganz bedeutend; Präparate, die weniger als 0,05 g Ruthenium enthalten, sind noch außerordentlich wirksam.

Kl. 12o. Nr. 289001 vom 22/11. 1913. [1/12. 1915.]

Richard Wolffenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Estern des Trichlorbutylalkohols*, dadurch gekennzeichnet, daß man den *Trichlorbutylalkohol* mit Malonsäuren nach den für die Darst. von Estern üblichen Methoden in die sauren Ester überführt. Der saure *Malonsäuretrichlorbutylester*, aus Trichlorbutylalkohol u. Malonsäure durch Erhitzen mit Chlorzink, bildet weiße, sechsseitige Plättchen (aus 50%ig. A.), F. 116°; das Ammoniumsalz ist ll., Zink- und Wismutsalz unl. — Der saure *Diäthylmalonsäuretrichlorbutylester* bildet weiße Krystalle, F. 100°.

Kl. 12o. Nr. 289027 vom 10/4. 1914. [1/12. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arylamiden der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure*, darin bestehend, daß 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure mit Arylamiden flüchtiger organischer SS. mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Verdünnungsmittels auf höhere Temperatur erhitzt wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *2,3-Oxynaphthoesäureanilid* aus *Acetanilid* u. *2,3-Oxynaphthoesäure* bei 240—250°, sowie von *2,3-Oxynaphthoesäure-p-toluid* aus *β*-Oxynaphthoesäure durch Erhitzen mit *Formyl-p-toluidin* und Naphthalin zum Sieden, bis keine Ameisensäure mehr abdestilliert.

Kl. 55b. Nr. 288900 vom 4/6. 1913. [23/11. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254554; C. **1913**. I. 363.)

Carl Kurtz-Hähnle, Reutlingen, *Verfahren zum Reinigen von Papier von Druck- und Schriftzeichen mit Hilfe und unter Rückgewinnung alkalischer Laugen* dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Rühren oder Quirlen erhaltene Fasermasse vor dem Auswaschen auf umlaufenden Sieben eine Rinne mit einer Anzahl von unten nach oben und von oben nach unten sich erstreckenden Querbrettchen passieren läßt.

Schluß der Redaktion: den 3. Januar 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 4.** **26. Januar.**

Apparate.

Philip E. Browning, *Über zwei Brenner zur Demonstrierung und Untersuchung von Flammenspektren.* Bei den vom Vf. beschriebenen *Brennern* wird dem Leuchtgas entweder Kohlendioxyd beigemengt, das aus HCl u. dem Carbonat von Na, K, Li usw. entwickelt wird und infolgedessen etwas von der flammenfärbenden Lsg. mitreißt, oder Wasserstoff, der aus S. u. Zink in der gewünschten Salzlsg. entwickelt wird u. so Salzteilchen in die Flamme bringt. Um eine farblose Flamme zu erzeugen, läßt man das Leuchtgas aus einem Porzellanrohr austreten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **40**. 507—8. Nov. 1915. YALE Univ. Kent Chem. Lab.) BUGGE.

A. N. Richards und **Cecil K. Drinker**, *Ein Apparat für die Durchströmung isolierter Organe.* Der App., dessen Einzelheiten im Original nachgesehen werden müssen, soll dazu dienen, einen Umlauf von hirudinisiertem oder defibriniertem Blut in den Gefäßen isolierter Organe zu unterhalten in einer Weise, die möglichst nahe denen im lebenden Tier entspricht, daher auch unter Einschaltung eines Oxydationsapp.; zugleich wurde eine genaue Messung und unabhängige Regelung der mechanischen Faktoren des Umlaufs angestrebt. (J. Pharm. Ther. **7**. 467—83. Nov. [13/8.] 1915. Univ. von Pennsylvania. Lab. f. Pharmakol.) SPIEGEL.

Toyojiro Kato, *Eine Methode, um kleine Blutmengen mit einem bestimmten Gas ins Gleichgewicht zu bringen. „Mikroärotonometer".* Die Apparatur gestattet, 0,1 ccm Blut in einer Capillarpipette mit einem Gemisch von O_2, N_2 und CO_2 ins Gleichgewicht zu bringen. Das ges. Blut wird zur Best. der Gase in BARCROFTs kleinen Blutgasapparat gebracht. Näheres vgl. Original. (Journ. of Physiol. **50**. 37—41. 11/10. 1914. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Chas. Morris Johnson, *Praktische elektrische Laboratoriumsapparate.* Beschreibung eines elektrisch geheizten Verbrennungsofens zur Best. von Kohlenstoff in Stahl und eines Muffelofens an der Hand von Abbildungen. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 960—61. Nov. [23/7.] 1915. Pittsburgh. Lab. d. Parkwerke d. Crucible Steel Co. f. Amerika.) GRIMME.

R. F. Mc Michael, *Ein neues, direkt anzeigendes Viscosimeter.* Der App. des Vfs. arbeitet nach dem Prinzip der Messung der Kraft, welche nötig ist, in einer gegebenen Zeit die zu prüfende Fl. in eine bestimmte Bewegung zu setzen. Die Einrichtung ergibt sich zwanglos aus den beigegebenen Figuren (siehe Original). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 961—63. Nov. [8/9.] 1915. Seattle, Washington.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. S. Eve, *Moderne Anschauungen über die Konstitution des Atoms.* Vortrag, gehalten am 3. Dez. 1914 in der physikalisch-chemischen Abteil. d. FRANKLIN-Instituts. (Journ. Frankl. Inst. **179**. 269; Amer. Journ. Physiol. **87**. 183—95. April 1915. Montreal.) DÜSTERBEHN.

Harry Shipley Fry, *Einige Anwendungen der elektronischen Auffassung positiver und negativer Valenzen. VI. Über die Existenz und die Eigenschaften „freier Radikale".* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 665; C. **1913**. I. 1586.) Die Darlegung einer Anzahl charakteristischer Eigenschaften freier Radikale, besonders des *Triphenylmethyls* nach der elektronischen Auffassung von positiven und negativen Valenzen führt zu folgenden Schlüssen: Freie Radikale sind in vielfacher Hinsicht mit elektrisch neutralen Atomen vergleichbar. Die Instabilität oder Reaktivität u. die allgemeinen chemischen Eigenschaften der freien Radikale hängen von deren Entfaltung positiver oder negativer Valenzen infolge von Verlust oder Aufnahme negativer Elektronen ab; d. h. freie Radikale können oxydierend oder reduzierend wirken. Außer Triphenylmethyl sind unter anderen auch *Stickstoffdioxyd, Natriumammonium, Tetramethylammonium* als freie Radikale zu betrachten. Manche, besonders beim Triphenylmethyl vorkommende, durch Licht oder SS. verursachte Umlagerungen sind mittels der elektronischen Benzolformel zu erklären. (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 458—80. 2/11. [11/5.] 1915. Chem. Lab. d. Univ. Cincinnati.) BYK.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte. II.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1915**. 120; C. **1915**. II. 300.) Die Betrachtungen werden auf ternäre Systeme ausgedehnt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Visk. en Natk. Afd. **1915**. 546—57. 18/10. Leiden. Anorg.-chem. Lab. Sep. v. Vf.) BYK.

G. Bruni, *Das sogenannte „Hebelgesetz" in der Phasentheorie und in der Metallographie und eine italienische Arbeit aus dem Jahre 1788.* Vf. weist darauf hin, daß P. BARCA nach einem Sitzungsbericht der Akademie von Padua vom 6. Mai 1788 (Saggi Accademici **3**. I. 89) schon damals aus Beobachtungen von BERGMAN (Berichte der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften in Upsala 1780) über *Legierungen aus Eisen und Zinn* eine allgemeine Formel abgeleitet hat, welche dem genannten Gesetz entspricht. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 180—86. 18/9. [9/7.] 1915. Padua.) POSNER.

John Holmes, *Beiträge zur Theorie der Lösungen. Der Einfluß von Volumenänderungen auf das spezifische Brechungsvermögen von Flüssigkeitsgemischen* (vergl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 2165; C. **1914**. I. 729). Bei Gemischen von *Methylalkohol, Äthylalkohol* und *Propylalkohol* mit *Wasser*, die unter Kontraktion entstehen, entspricht eine mittlere Differenz von 0,0001 beim Brechungsverhältnis einer mittleren Volumänderung von 0,029, wenn die Summe der Volumina der Komponenten vor dem Mischen 100 gesetzt wird. Die Gemische *Äthyljodid-Essigsäureäthylester, Benzol-Essigsäure, Schwefelkohlenstoff-Aceton* entstehen unter Volumvergrößerung und Abnahme des Brechungsverhältnisses; in diesen Fällen kommt die Differenz 0,0001 auf den mittleren Volumunterschied 0,014. Die früher abgeleiteten *relativen Molekulargewichte von Flüssigkeiten* werden durch die Lage der größten Abweichung im Brechungsverhältnis und bei den Gemischen CS_2-Aceton durch den Eintritt der größten Temperaturabnahme bestätigt. Diese neuen Er-

gebnisse unterstützen die früher aufgestellte *Theorie der Mischbarkeit*, deren eine Voraussetzung die Unabhängigkeit des Molekularzustandes einer Fl. von der Natur einer zweiten, mit der sie gemischt wird, ist. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1471—77. Okt. [26/8.] 1915. London. Government Lab.) FRANZ.

Gilbert N. Lewis und **William L. Argo**, *Das Potential der Rubidiumelektrode.* Die Methode der Vff. besteht darin, daß sie zunächst das Potential des Rb-Amalgams in w. Lsg. gegen eine n. Rb-Salz-Lsg. bestimmen u. dann das Potential des Amalgams gegen das reine Metall in einer Lsg. von RbJ in einem Gemisch von Äthylamin u. Ammoniak. Sie erhalten so für 25° als Potential des Rb gegen $^1/_1$-n. Rb-Salzlsg. und eine n. Kalomelelektrode den Wert 3,205 Volt, der zwischen denjenigen für Li und K steht. Die Reihenfolge der Potentiale der Alkalimetalle ist diejenige der Bildungswärme ihrer Chloride. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1983—90. Sept. [9/6.] 1915. Berkeley. Chem. Lab. d. Univ. von Californien.) BYK.

Edgar Newbery, *Elektromotorische Kräfte in Alkohol.* Teil VII. *Konzentrationszellen mit Kalomelelektroden.* (Teil VI.: Journ. Chem. Soc. London **107**. 852; C. **1915**. II. 644.) Die Best. des *absol. Potentials des Hg* mit dem Capillarelektrometer wurde durch Unters. von Konzentrationszellen und durch Vergleich mit Messungen mit der Tropfelektrode geprüft, wobei sich ergab, daß es bei 25° in gesättigter wss. oder alkoh. NaCl-Lsg. etwa 0,483 Volt beträgt. Mit Hilfe dieses Wertes berechnet sich das *absol. Potential der $^1/_{10}$-n. H-Elektrode* in trocknem A. bei 25° zu 0,299 Volt. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1520—26. Okt. [23/6.] 1915. Manchester. Univ. Chem. Labb.) FRANZ.

G. Trümpler, *Beiträge zur Theorie der Urano-Uranylsulfatphotoketten.* Urano-Uranylsulfatphotoketten verhalten sich bei Stromentnahme wie gewöhnliche galvanische Dunkelelemente, d. h. die Stromspannungskurve läßt sich auf Grund des OHMschen Gesetzes und der auftretenden Polarisationen und Depolarisationen verstehen. Die Ursache des BECQUERELschen Effektes liegt im Uranylsalz und ist die Äußerung eines nachwirkenden Volumeffektes des Lichtes in den Uransalzlsgg. Die Potentialverschiebung im Licht ist abhängig vom chemischen Zustand der Elektrode, d. h. von der Art des Dunkelpotentials. Es gibt keine umkehrbare Verschiebung eines Gleichgewichtes zwischen 6- und 4-wertigem Uran im Licht, wohl aber vermögen gewisse Stoffe, bezw. ihre Ionen, starken Einfluß auf die Potentialverschiebungen im Lichte auszuüben, derart, daß diese schon durch kleine Mengen der betreffenden Stoffe stark zurückgedrängt werden und unter Umständen ihr Vorzeichen wechseln können. Es gibt also je nach der Zus. des Systems negative und positive Effekte. Abschwächend auf den negativen Effekt wirken: J, HJ, $V_2(SO_4)_3$, $VOSO_4$, HCl, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$. Vorzeichenwechsel tritt ein, d. h. neben dem negativen Effekt erscheint ein positiver durch J, HJ, $VOSO_4$, $FeSO_4$. Abschwächend auf den positiven Effekt wirken: SO_2, $U(SO_4)_2$ und Oxalsäure. Der positive Effekt ist wie der negative auf einen Volumeffekt des Lichtes zurückzuführen. Die Stoffe, die entweder auf den positiven oder den negativen Becquereleffekt einen abschwächenden Einfluß ausüben, vermögen auch durchweg die Fluorescenz der Uranylsulfatlsgg. stark herabzusetzen. Vermindert wird ferner die Fluorescenz dieser Lsgg. durch Temperatursteigerung.

Vf. entwickelt eine chemische Theorie des Becquereleffektes an Uransalzen, wonach die Potentialverschiebungen dadurch bedingt sind, daß die das Dunkelpotential bestimmende Rk. im Licht ganz oder teilweise durch andere potentialbestimmende Rkk. verdrängt wird. Der negative Effekt wird dem Auftreten von fünfwertigem, der positive dem Auftreten von achtwertigem Ur im Lichtfelde zu-

geschrieben. Beide Oxydationsstufen wurden durch Einw. von belichtetem Uranylsalz auf dunkles entstehend gedacht. Belichtetes Uranylsalz reagiert analog wie mit dunklem, mit anderen oxydierbaren und reduzierbaren Stoffen, bezw. Ionen. Derartige Rkk. bedingen die beobachteten Schwächungen des negativen oder positiven Becquereleffektes. Unmittelbare Rückverwandlung von belichtetem Uranylion in dunkles vollzieht sich unter Emission des Fluorescenzspektrums. Alle chemischen Rkk. des belichteten Uranylsalzes schwächen notwendigerweise die Fluorescenz. Die durch Uranylsalz bewirkten Oxydationen organischer SS., wie Oxalsäure und Ameisensäure, werden als Spezialfälle solcher Rkk. angesehen. (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 385—457. 2/11. [1/5.] 1915. Zürich. Physikal.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Byk.

Edwin F. Northrup, *Eine Untersuchung über hohe Temperaturen und eine Studie über die metallische Leitung.* Vf. setzt die Prinzipien der Temperaturmessung auseinander und führt aus, daß die Unters. irgend welcher physikalischer Eigenschaften über einen großen Temperaturbereich hinweg die individuellen Eigentümlichkeiten der einzelnen chemischen Individuen erst deutlich hervortreten läßt. Er wendet diesen Gesichtspunkt speziell auf das *elektrische Leitvermögen* an. Er verwendet einen elektrischen Graphitofen, dessen Heizdrähte parallel der Ofenachse gewickelt sind, und der sich zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Temp. in einem zweiten Ofen der gleichen Art befindet. Durch den Graphit bildet sich eine Atmosphäre von $CO + N_2$, die die meisten Metalle vor Oxydation schützt. Zur Temperaturmessung wird der linear ansteigende Widerstand von geschmolzenem Blei benutzt. Oberhalb 170° bestimmte Vf. die Temp. aus Strahlungsmessungen. Nach der Art der Veränderlichkeit des elektrischen Leitvermögens mit der Temp. zerlegt Vf. die Elemente in 5 Klassen, 1. solche, deren F. für seine Methoden zu hoch liegt, oder die vor dem Schmelzen in Verbb. übergehen, wie Fe, Ni, Co, Wo, Mo, Ta, Pt, Ir, Rh. 2. Elemente, die beim F. ihren Widerstand nahezu verdoppeln und ihn dann genau linear mit der Temp. ändern wie Al, Cu, Sn, Au, Ag u. Pb. 3. Elemente, die beim F. plötzlich ihren Widerstand vergrößern und von da an einen positiven, nur annähernd konstanten Temperaturkoeffizienten besitzen. Zu dieser Gruppe gehören Hg, Na, K. 4. Elemente, bei denen dieser Temperaturkoeffizient zunächst negativ ist, um dann unterhalb des Kp. positiv zu werden; Zn und Cd gehören hierher. 5. Elemente, bei denen der Widerstand beim F. mehr oder weniger plötzlich abnimmt, um dann wieder anzusteigen. Diese Eigentümlichkeit zeigen Sb und Bi. Zur Erklärung dieser Beobachtungen will Vf. die Elektronentheorie der metallischen Leitung in der Weise modifizieren, daß er die Elektronen nicht als frei ansieht, sondern als an die Atome gebunden, von denen sie sich nur bei Berührung mit dem Nachbarmolekül loslösen, um sich an dieses anzulagern, wobei sie dem Potentialgefälle folgen. Nach der sich hieraus ergebenden Formel soll das Leitvermögen bei konstantem Volumen und konstanter Molekülzahl mit der Quadratwurzel aus der absol. Temp. wachsen. Diese Abnahme des Widerstandes mit wachsender Temp. ist in der Tat beim Hg beobachtet worden. Zum Schluß versucht Vf., von seinem Standpunkt aus die plötzliche Widerstandsänderung beim F. zu erklären. (Journ. Franklin Inst. **179**. 621—62. Juni. [24/2.] 1915. Palmer Physical Lab. Princeton New-Jersey.) Byk.

George Flowers Stradling, *Moderne Theorien des Magnetismus.* Sammelreferat, unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von P. Weiss. (Journ. Franklin Inst. **180**. 173—98. August. [1/4.*] 1915. Philadelphia. Northeast High School.) Bugge.

Philip Blackman, *Ein Verfahren zur Bestimmung von relativen Dampfdichten.* In die Mitte einer etwa 1 m langen Capillare bringt man einen kurzen Hg-Faden, in die beiden dadurch entstandenen Räume je einen höchstens 10 mm langen Faden zweier Stoffe, von denen einer eine bekannte DD. haben muß, schm. die Capillare zu, erhitzt bis zum völligen Verdampfen der Stoffe und mißt die Längen der beiden Dampfräume. Durch eine Vereinfachung der genauen Formel kommt man zu $s_1 l_1/d_1 v_1 = s_2 l_2/d_2 v_2$, wenn die s die D.D. der flüssigen oder festen Stoffe, die l die Längen der eingebrachten Fäden, die d die DD. und die v die Längen der Dampfräume sind; der durch die Vereinfachung der Formel bewirkte Fehler ist erheblich kleiner als 1%. Der äußere Druck und die Zimmertemp. müssen gemessen werden. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1500—3. Okt. [23/7.] 1915. London. Hackney Techn. Inst.) FRANZ.

C. E. Kenneth Mees, *Die Physik des photographischen Prozesses.* Vf. faßt die Gelatine der photographischen Platte nach QUINCKE als ein Konglomerat von Zellen auf, deren Wände aus hochprozentiger Gelatine bestehen, während ihr Inneres von einer relativ verd. Lsg. erfüllt ist. Er berechnet die zur Erzeugung eines Silberkernes erforderliche Energie und schließt daraus, daß sich innerhalb eines Ag-Br-Kornes im allgemeinen nur ein einziger Kern bildet. Er bespricht ferner die Solarisation und den Einfluß der Korngröße auf verschiedene photographische Eigenschaften der Platte. Das Auflösungsvermögen der Platte hängt in optischer Beziehung sowohl von dem Zerstreuungsvermögen wie von der Durchsichtigkeit der Platte ab. (Journ. Franklin. Inst. **179**. 141—60. Februar 1915. [29/10. 1914.] Research Lab. Eastman Kodak Company.) BYK.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie.* (Vgl. Kolloid-Zeitschrift **17**. 26; C. **1915**. II. 1169.) *XXXII. Zur Zerstäubung des Bromsilbers im Lichte.* Während die Imprägnierung mit KBr die chemische Veränderung, d. h. die direkt sichtbare u. für die gewöhnliche Entw. durch Reduktionsmittel maßgebende Silberkernbildung stark beeinträchtigt, befördert sie die auf der Erhöhung der Dispersitätsgrade beruhende Entw. (Reifung) durch NH_3. (Kolloid-Zeitschrift **17**. 51—53. Aug. 1915. Frankfurt a/M. Wissenschaftl. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSZNER A.-G.) BYK.

Ch. de Rohden, *Über die kathodische Phosphorescenz der Scheelite und der Tonerde.* Vf. beschreibt eingehend die schon früher mitgeteilte Methode zum Nachweis der *seltenen Erden* in Scheeliten und die damit erhaltenen Versuchsergebnisse (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 318; C. **1915**. I. 1082). Ferner werden beschrieben: die kathodischen Phosphorescenzspektren der seltenen Erden im Gemisch mit Calciumwolframat u. Aluminiumoxyd, sowie verschiedener anderer Oxyde (Cr_2O_3, MnO, CuO, Bi_2O_3, Fe_2O_3, NiO, As_2O_5, MoO_3, Ag_2O, CdO) im Gemisch mit Al_2O_3. (Ann. Chim. [9] **3**. 338—66. Mai/Juni 1915.) BUGGE.

S. Lépine, *Experimentalstudie über die Fluorescenz der Lösungen.* Die Abhängigkeit der Fluorescenz von der Konzentration wurde durch Vergleich mit der Fluorescenz einer Lsg. einer bestimmten, festen Konzentration bestimmt. In konzentrierten Lsgg. wird das erregende Licht durch Absorption geschwächt, und die hier erhaltenen Werte der Fluorescenz werden in Rücksicht hierauf korrigiert. Angewandt wurde das Verf. auf wss. Lsgg. von *Rhodamin*, alkoh. Lsgg. von *Phenosafranin* und wss. Lsgg. von *Fluorescenzblau* bei Konzentrationen zwischen 10^{-7} bis $5 \cdot 10^{-5}$ g/ccm. Bei niedrigen Konzentrationen ist die Fluorescenz eine lineare Funktion der Konzentration, bei höheren wächst sie weniger schnell. Sehr verd. Lsgg. von $3 \cdot 10^{-8}$ bis $2 \cdot 10^{-9}$ (*Uranin* in Methylalkohol und in W., Rhodamin

in W. und Fluorescenzblau in W.) zeigen ebenfalls den linearen Verlauf. Beim Vergleich der Fluorescenz der gleichen Substanz in gleicher Konzentration, aber in verschiedenen Lösungsmitteln wurden die von der verschiedenartigen Absorption des erregenden u. des Fluorescenzlichts herrührenden Fehler durch dünne Schichten und eine niedrige Konzentration (10^{-6}) unschädlich gemacht. Die verschiedene Fluorescenzfarbe derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln wurde, soweit erforderlich, durch Farbfilter beseitigt. An Lösungsmitteln wurden verwandt: W., Methylalkohol, Äthylalkohol, Isobutylalkohol, Amylalkohol, Essigsäure, Acetaldehyd, Aceton, Glycerin, Essigäther, Pyridin, Bzl., Äthylenbromid, Ä., Nitrobenzol, Chlf. Als fluorescierende gelöste Substanzen wurden verwandt; Phenosafranin, Rhodamin, Fluorescenzblau, *Magdalarot*, *Eosin* und *Erythrosin*. Die Fluorescenz einer und derselben Substanz schwankt je nach dem Lösungsmittel bis zu 1:15. Starke Fluorescenz tritt allgemein in den Alkoholen, Aceton, Acetaldehyd, Essigester auf. Glycerin gibt mittlere, Pyridin, Äthylenbromid, Chlf. schwache Fluorescenz. Nitrobenzol und W. verhalten sich stark verschieden, je nach der gelösten Substanz. Die Unters. der Beziehung zwischen Absorption und Fluorescenz ergibt, daß neben einander die gewöhnliche thermische Absorption und eine besondere Fluorescenzabsorption bestehen. Daraus erklärt sich, daß zwar die Absorption sich mit der Fluorescenz ändert, aber doch viel schwächer. Auch wenn sich durch Anwendung verschiedener monochromatischer Strahlen die Reihenfolge der Fluorescenzintensität umkehrt, so kehrt sich gleichzeitig die zugehörige Absorption um. (Ann. Phys. [9] **4**. 207—28. September-Oktober 1915.) Byk.

A. de Gramont, *Untersuchungen über die Dissoziationsspektren im sichtbaren Teil und im Ultraviolett.* — II. *Allgemeines über die letzten Linien.* (Vgl. I.: Ann. Chim. et Phys. [8] **17**. 437; C. **1909**. II. 1959.) Über den Hauptteil der Arbeit ist schon früher berichtet worden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 5; C. **1914**. II. 1142). Ein Schlußkapitel behandelt die Zugehörigkeit der letzten Linien zu den verschiedenen Spektralserien. (Ann. Chim. [9] **3**. 269—87. Mai/Juni 1915.) Bugge.

R. Ham, **R. B. Fehr** und **R. E. Bitner**, *Eine photographische Nullmethode zur Messung der Absorption im Ultraviolett.* Vff. wollen die Absorption verschiedener Glassorten im Ultraviolett mit Rücksicht auf die schädliche physiologische Wirkung des kurzwelligen Lichts messen. Sie verwenden hierzu eine Nullmethode indem sie die Intensität der einzelnen Linien der Quecksilberquarzlampe einmal durch das betreffende Glas abschwächen und photographieren, ein anderes mal dagegen diese Schwächung mit Hilfe eines Drahtgitters vornehmen, dessen rein geometrisch bedingter Absorptionskoeffizient von der Wellenlänge unabhängig ist und daher im Sichtbaren nach Lummer-Brodhun bestimmt werden kann. Indem man eine Serie von Gittern von veränderlicher Absorption benutzt, kann man erreichen, daß Glasplatte und Drahtgitter eine Linie merklich gleicher Schwärzung ergeben, womit die unbekannte Absorption der Glasplatte auf die bekannte des Metallgitters zurückgeführt wird. Die absolute Schwärzung der Linien wird sehr gering gewählt, weil in diesem Gebiet die Schwärzung mit der Lichtmenge stark ansteigt. So läßt sich der Absorptionskoeffizient auf etwa 5% genau bestimmen. Zur Zerlegung des Lichts dient ein Rowlandsches Konkavgitter. Die Expositionsdauer beträgt 10 Sekunden oder etwas darüber. Die Spaltbreite liegt zwischen 0,2 und 0,3 mm. Keines der untersuchten Gläser läßt in den in Betracht kommenden Schichtdicken die für die Augen hauptsächlich schädliche Strahlung unterhalb 300 $\mu\mu$ durch. Indes empfiehlt es sich im allgemeinen, von den Augen alles Licht

unterhalb 365 $\mu\mu$ fernzuhalten. (Journ. Franklin. Inst. **178**. 299—328. September 1915 (Juli 1914). Pennsylvania State College, Engeneering Experiment Station.) Byk.

Anorganische Chemie.

G. Bruni und **G. Levi**, *Chlorige Säure und Chlorite.* Von den sauerstoffhaltigen Verb. des Chlors sind die vom dreiwertigen Chlor abgeleiteten am wenigsten bekannt. Bisher sind lediglich drei Chlorite (K, Ag und Pb) beschrieben, und man kennt weder die freie *chlorige Säure*, noch deren Anhydrid. Die Vff. haben daher die Unters. dieser S. und ihrer Salze aufgenommen.

$KClO_2$ durch Neutralisation einer wss. Lsg. von ClO_2 mit KOH oder besser aus Kaliumchlorat und Oxalsäure in wss. Lsg. — $Pb(ClO_2)_2$. Aus einer mit $Ba(OH)_2$ von Carbonaten befreiten Lsg. von Kaliumchlorit mit Bleinitrat. Gelbe Krystalle aus W. — $AgClO_2$. Aus Kaliumchlorit und Silbernitrat in wss. Lsg. Lebhaft gelb gefärbte, doppeltbrechende Krystalle aus W. — $AgClO_2,NH_3$. Aus überschüssigem Silberchlorit und h. konz. wss. Ammoniak. Hellgelbe Krystalle. — $AgClO_2$, $2NH_3$. Aus Silberchlorit durch Lösen in einem geringen Überschuß von alkoh. Ammoniak und Füllen mit wasserfreiem Ä. Weiße krystallinische Flocken. — $AgClO_2,3NH_3$. Aus Silberchlorit mit trockenem NH_3-Gas. Weiße M. Verliert an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur schnell NH_3 unter Gelb-, später Violettfärbung. Die NH_3-Verbb. des Silberchlorits zeigen vollkommene Analogie mit denjenigen des Silbernitrits. — $Ba(ClO_2)_2$. Aus Bariumperoxydhydrat in wss. Suspension mit einem Gemisch von ClO_2- und CO_2-Gas unter Eiskühlung bis zur völligen Lsg. und durch Fällen mit A und Ä. Feines Pulver. — Natriumchlorit. Durch Umsetzung von Bariumchlorit und Natriumsulfat in wss. Lsg. — Ammonium- und Hydroxylaminchlorit zers. sich schon in Lsg. freiwillig bei gewöhnlicher Temperatur. — $3Hg(ClO_2)_2,HgO$ (?). — Aus Kaliumchlorit und Mercurinitrat in konz. Lsg. Roter krystallinischer Nd., der sich nicht umkrystallisieren läßt. Zers. sich beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur heftig unter B. von Quecksilberchlorid. — Mercurochlorit. Aus Bariumchlorit und Mercuronitrat in wss. Lsg. Gelber, mit überschüssigem Mercuronitrat weiß werdender Nd. Rötet sich an der Luft und zers. sich beim Trocknen freiwillig.

Die l. Chlorite geben mit Ferrosulfat braungelbe Färbung und in der Wärme einen ockergelben Nd. und Gasentw. (analog den Nitriten). Ferrocyankalium wird von Chloriten zu Ferricyankalium oxydiert. Gegen Brucin und Diphenylamin verhalten sich die Chlorite ebenso wie die Chlorate. Die Reagenzien auf salpetrige S. geben mit Chloriten analoge Färbungen. Die festen Chlorite verbrennen mit konz. Schwefelsäure noch heftiger als die Chlorate. *Elektrische Leitfähigkeit:* $KClO_2$ $K. = 126{,}5$; $AgClO_2$ $K. = 114{,}0$; $Ba(ClO_2)_2$ $K. = 116{,}0$. Daraus ergibt sich die Beweglichkeit des ClO_2-Ions zu 51,0 bei 25°. (Die entsprechend ermittelte Zahl für das NO_2-Ion ist 75,4.) Nach den Ergebnissen kryoskopischer Beststt. ist das Kaliumchlorit in wss. Lsg. stark dissoziiert, zeigt aber keine hydrolytische Spaltung.

Alle Chlorite zeigen stark explosive Eigenschaften. Blei- und Silberchlorit zers. sich bei ca. 100° und geben mit Schwefel, amorphem Phosphor, Kohle und Zucker Gemische, die auf Schlag mit äußerster Heftigkeit explodieren. Kaliumchlorit zerfällt beim Erwärmen unter heftiger Rk., Licht- und Wärmeentwicklung in Chlorid und Sauerstoff. Ein Gemisch von rotem Phosphor mit Bariumchlorit entzündet sich ohne Schlag. Bariumchlorit explodiert beim Erhitzen heftig. Der Zerfall entspricht der Gleichung: $Ba(ClO_2)_2 = BaCl_2 + 2O_2 + 48{,}6$ Cal. Daraus berechnet sich die Bildungswärme zu: $Ba + Cl_2 + 2O_2 = Ca(ClO_2)_2$ (fest) $+ 148{,}4$ Cal. Daraus ergibt sich, daß die verschiedenen Grade der Oxydation

des Chlors um so weniger endothermisch oder um so stärker exothermisch verlaufen, je höher der Grad der Oxydation wird, d. h. die sukzessive Einführung von Sauerstoff verläuft mit immer größer werdender Energie. Die Verhältnisse liegen also ebenso, wie bei den Sauerstoffverbb. des Stickstoffs, die auch mit steigender Oxydation immer weniger explosiv werden. Wenn man auf Kaliumsulfocyanat etwas Bariumchloritpulver fallen läßt, findet ohne Schlag lebhafte Entzündung statt, während man Kaliumsulfocyanat mit Bariumchlorat im Mörser mischen kann. Erst beim Berühren mit einem heißen Glasstab findet leichte Detonation statt. Ein Gemisch von Kaliumsulfocyanat mit Bariumperchlorat entzündet sich nur an den mit dem heißen Stab berührten Stellen, ohne daß sich die Entzündung durch die M. fortpflanzt. Erst wenn das ganze Gemisch erhitzt wird, findet Detonation statt. (Gazz. chim. ital. **45**. 161—79. 18/9. [Mai] 1915. Padua. Inst. für allgemeine Chemie d. Univ.) Posner.

Henry Jermain Maude Creighton und **John Horace Githens**, *Über den Siedepunkt wässriger Lösungen von Salpetersäure bei verschiedenen Drucken I.* Die Kpp. und Dampfdrucke wurden nach der dynamischen Methode bestimmt. Aus der Lage der Maxima der Kpp.-Kurven ergibt sich, wie die Zus. der Mischung mit maximalem Kp. sich mit dem Druck ändert. (Journ. Franklin. Inst. **179**. 161—69. Februar 1915. Swarthmore College, Pennsylvania. Chem. Lab.) Byk.

H. Le Chatelier und **B. Bogitch**, *Über die Darstellung von Alkalinitrat aus Calciumnitrat.* Die Umsetzung: $Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 = 2NH_4NO_3 + CaSO_4$ verläuft glatt, aber der sich in der Kälte als feiner Schlamm abscheidende Gips läßt sich nur schwer abfiltrieren. Längeres Stehenlassen der Reaktionsflüssigkeit oder Erhitzen derselben auf 100° blieben erfolglos. Dagegen gelang es, den Gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, durch Erhitzen des Reaktionsprod. aus gleichen Mol. der beiden Salze und einer dem Gewicht dieser beiden Salze gleichkommenden Menge W. im Rohr auf 150° in ein aus dem Hemihydrat, $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, und wasserfreiem $CaSO_4$ bestehendes, leicht abfiltrierbares Gemisch zu verwandeln. Die Umwandlung des Gipsnd. beginnt bei 120°, jedoch nimmt die Größe der Krystalle mit steigender Temp., wenigstens bis zu 175°, zu. Der Punkt der (umkehrbaren) Umwandlung des Gipses, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, in das Hemihydrat liegt in Ggw. von Ammoniumnitrat in der obigen Konzentration bei 90°, doch geht die Umwandlung bei dieser Temp. außerordentlich langsam vor sich. Werden die oberhalb 100° erhaltenen Krystalle des Hemihydrats in der Reaktionsflüssigkeit bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt, so gehen sie allmählich wieder in die langen Nadeln des Dihydrats über, ein Prozeß, der in Ggw. von reinem W. noch weit rascher vor sich geht. Diese Rückbildung von Dihydrat unterbleibt in Ggw. von W. von 100°. Bei 150° ist ferner Gips in der Ammoniumnitratlsg. nahezu unl., während bei gewöhnlicher Temp. unter den gewählten Konzentrationsbedingungen etwa 10% Gips gel. werden. Aus diesen Gründen führt man die Umsetzung am besten bei 150° aus und wäscht die Krystalle des $CaSO_4$ rasch mit sd. W. aus, um sogleich kalkfreies Ammoniumnitrat zu erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 475—79. [26/10.* 1915.].) Düsterb.

Alexander Smith und **Robert H. Lombard**, *Die Dichtigkeiten und die Dissoziationsgrade des gesättigten Dampfes von Phosphorpentachlorid.* Die Dampfdichte wurde zwischen 90 u. 160° bestimmt. Danach ist bei 90° eine leichte Assoziation vorhanden, zwischen 110 und 160° eine ziemlich konstante Dissoziation von 4%. Die latente Verdampfungswärme beträgt 15,5 Kilogrammcalorien pro Mol. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2055—62. Sept. [19/7.] 1915. Nichols Lab. of Inorganic Chemistry. Columbia Univ. New York City.) Byk.

Inandranath Mukhopadhyaya, *Koagulation des Sols von Arsentrisulfid durch Elektrolyte.* Die Stabilität der Sole von Arsentrisulfid wächst mit zunehmender Verdünnung. Stark disperse Sole sind weniger stabil als solche mit großen Teilchen von gleicher Gesamtkonzentration. Die Koagulation des kolloidalen Arsentrisulfids durch Elektrolyte geschieht hauptsächlich durch Vereinigung der Teilchen durch die ganze Lsg. hindurch. Die Sedimentierung spielt dabei eine verschwindende Rolle. Die Geschwindigkeit der Koagulation hängt von der Natur u. Konzentration des Elektrolyten ab. In konz. Solen und bei relativ verd. Elektrolyten tritt die Koagulation stufenweise ein, bis endlich völlige Abscheidung des Kolloids erfolgt. Gelöster Schwefelwasserstoff stabilisiert das Arsentrisulfid gegenüber den Elektrolyten. Das Kolloid adsorbiert nicht Elektrolyte in merklicher Weise, wie aus Leitfähigkeitsmessungen und Analysen des gefällten Kolloids hervorgeht. Vf. hat für verschiedene Elektrolyte die Reihenfolge der koagulierenden Wrkg. nach verschiedenen Methoden bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2024—31. Sept. [22/2.] 1915. Calcutta. Physikal.-chem. Lab. d. Presidency College.) Byk.

William C. Moore, *Die thermoelektrischen Eigenschaften des Kohlenstoffs.* Amorphe Kohle ist nach ihren thermoelektrischen Eigenschaften kein wohldefiniertes chemisches Individuum. Wenn diese auch für ein bestimmtes Stück Kohle reproduzierbar sind, so ändern sie sich doch mit der Temp., sowie der Herkunft und Vorgeschichte des Materials. Die Tatsache, daß für einige Arten von Bogenkohlen ein ziemlich breites Temperaturgebiet konstanter EMK. gefunden wurde, deutet nach dem Vf. die Existenz eines Umwandlungsintervalls an. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2032—37. Sept. [8/6.] 1915. Research Lab. National Carbon Co. Cleveland, Ohio.) Byk.

P. B. Davis, **W. S. Putnam** und **Harry C. Jones**, *Über Leitfähigkeit und Viscosität einiger Rubidium- und Ammoniumsalze in ternären Mischungen von Glycerin, Aceton und Wasser bei 15, 25 und 35°.* (Vgl. Davis u. Jones, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1194; C. **1915**. II. 526.) Die Leitfähigkeiten der ternären Lösungsmittel machen es wahrscheinlich, daß W. und Aceton dissoziierend auf Glycerin wirken. Aus der Betrachtung der Fluiditäten von Glycerin, Aceton und W. ergibt sich die Erklärung der Unterschiede zwischen Leitfähigkeits- u. Fluiditätskurven in diesen ternären Lösungsmitteln. Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität sind größer als die der Leitfähigkeit, wie in den binären Lösungsmitteln. Das in manchen Leitfähigkeitskurven erscheinende Minimum läßt sich aus der Fluidität der Lsgg. ableiten. Die Werte für Leitfähigkeit und Fluidität der Lösungsmittel mit dem größten Glyceringehalt liegen am tiefsten unter den aus den mittleren Werten berechneten. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit stimmen ungefähr mit den aus den Mittelwerten berechneten überein. Die Fluidität ist der wichtigste der die Leitfähigkeit beeinflussenden Faktoren. (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 481—509. 2/11. 1915. [Juni 1914.] Baltimore. Johns Hopkins Univ.) Byk.

Rudolf Ruer und **Franz Goerens**, *Über die polymorphen Umwandlungen des reinen Eisens.* (Ruer u. Klesper, Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **11**. 257; C. **1914**. II. 302.) Vff. beschreiben zunächst einen *elektrischen Platindrahtofen*, welcher gestattet, die Abkühlungsgeschwindigkeit des erkaltenden Regulus innerhalb weiter Grenzen zu regeln, um auch geringe Wärmetönungen wahrnehmen zu können. Es wurden die thermischen Umwandlungen von *Elektrolyteisen* der Langbein-Pfannhauser-Werke (0,009% C, 0,03% Cu, 0,001—0,002% S, kein Si, Mn, P, Ni, Cr) unter N_2 untersucht. Außer der δ-γ- (1401°), γ-β- (906°) und β-α-

Umwandlung (769°) wurden weitere *thermische Umwandlungen* nicht beobachtet. Die *magnetische Umwandlung*, mit dem App. von LEWKONJA (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 293; C. **1908**. II. 1159) bestimmt, erfolgt hauptsächlich bei dem thermischen β-γ-Haltepunkt und ist ebenfalls reversibel. Sie nimmt jedoch nach höheren Tempp. nicht diskontinuierlich ab. Wenn hierfür nicht die geringen Verunreinigungen verantwortlich zu machen sind, so muß man annehmen, daß das β-Eisen bei 769° ebenfalls eine beträchtliche Magnetisierbarkeit besitzt, die es erst allmählich bei höherem Erhitzen verliert. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ **13**. 1—6. Oktober 1915. Aachen. Inst. für theoret. Hüttenkunde u. physik. Chemie der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Mazzucchelli und **G. Sabatini**, *Polarimetrische Messungen einiger komplexer Uranylsalze.* Es ist bekannt, daß die aus Urantrioxyd mit SS. entstehenden *Uranylsalze* von der Formel UO_2X_2 in wss. Lsg. mit Ammoniak und Aminbasen keine Additionsverbb. liefern, während solche aus analog zusammengesetzten Salzen anderer Metalle leicht zu erhalten sind. Dies liegt daran, daß die wenn auch wenig beständigen, so doch existenzfähigen Additionsverbb. $UO_2X_2, n\,NH_3$ von W. sofort unter Fällung von Amoniumpyrouranat zers. werden. Solche Additionsverbb. könnten vielleicht auch in wss. Lsg. erhalten werden, wenn X Reste von organischen Oxysäuren sind, da diese Salze von Basen schwierig zers. werden. Ihre komplexe Natur zeigt sich auch in den außergewöhnlich hohen Werten für das optische Drehungsvermögen in den Fällen, in denen die organische S. opt.-akt. ist. Dies Drehungsvermögen erhöht sich noch bei Zusatz von Soda oder Pottasche.

Die Vff. haben für Licht verschiedener Wellenlänge und für Tempp. von ca. 15 und ca. 30° das Drehungsvermögen des *weinsauren* und des *chinasauren Uranyls* sowohl für sich, als auch in Ggw. von Ammoniak oder Pyridin bestimmt. Ebenso wurde das Drehungsvermögen des *apfelsauren Uranyls* bei Ggw. von Ammoniak bestimmt. Die Ergebnisse führen dazu, die B. komplexer Additionsprodd. auszuschließen, vielmehr entstehen nur die gleichen Salze wie mit fixen Alkalien. Ferner wurde die Änderung des Drehungsvermögens der Uranylverbb. bei Zusatz verschiedener Mengen von Pottasche gemessen. Diese Messungen zeigen die B zweier verschiedener Salze, eines einbasischen und eines zweibasischen. Aus diesen Messungen und aus den Änderungen des Drehungsvermögens des Uranyltartrats bei Ggw. von Kaliumsulfat geht hervor, daß das komplexe Anion des Uranyltartrats nur geringe Beständigkeit besitzt.

Experimentelles. *Weinsäure.* Uranyltartrat, $UO_2 \cdot C_4H_4O_6$. $[\alpha]^{14,9}_{588,9} = +286{,}4$ (in W. $c = 2{,}25$ für Weinsäure bei 15,8°), $[\alpha]_{588,9} = 287 - 1{,}1\,(t - 15°)$ [$c = 2{,}25$ für Weinsäure]; $296 - 0{,}9\,(t - 15°)$ [$c = 1{,}125$ für Weinsäure]; $299 - 1{,}5$ $(t - 15°)$ [$c = 0{,}565$ für Weinsäure]. — $UO_2 \cdot C_4H_4O_6 + 4$ Mol. Pyridin: $[\alpha]_{588,9} = 295 - 1{,}2\,(t - 15°)$ [$c = 2{,}25$ für Weinsäure]. — $UO_2 \cdot C_4H_4O_6 + 2\,NH_3$: $[\alpha]_{588,9} = 270 - 1{,}1\,(t - 15°)$ [$c = 2{,}25$ für Weinsäure]. — *Chinasäure.* Uranylchinat, $UO_2(C_7H_{11}O_6)_2$. $[\alpha]^{13,0}_{588,9} = -73{,}5$ (in W. $c = 9{,}60$ für Chinasäure bei 13,0°), $[\alpha]_{588,9} = -73{,}1 + 0{,}18\,(t - 15°)$ [$c = 9{,}60$ für Chinasäure]; $-69{,}2 + 0{,}28\,(t - 15°)$ [$c = 4{,}8$ für Chinasäure]; $-66{,}9 + 0{,}27\,(t - 14°)$ [$c = 2{,}40$ für Chinasäure]. — $UO_2 \cdot (C_7H_{11}O_6) + NH_3$: $[\alpha]_{588,9} = -70{,}2 + 0{,}05\,(t - 15°)$ [$c = 4{,}80$ für Chinasäure]. — $UO_2 \cdot (C_7H_{11}O_6) + 2\,NH_3$: $[\alpha]_{588,9} = -69{,}1 + 0{,}23\,(t - 15°)$ [$c = 4{,}80$ für Chinasäure]. — $UO_2(C_7H_{11}O_6)_2 + 4$ Mol. Pyridin: $[\alpha]_{588,9} = -74{,}4 + 0{,}11\,(t - 15°)$ [$c = 4{,}80$ für Chinasäure]. — *Apfelsäure.* Uranylmalat, $UO_2 \cdot C_4H_4O_5 + 2\,NH_3$: $[\alpha]_{588,9} = -413 + 0{,}5\,(t - 15°)$ [$c = 3{,}346$ für Apfelsäure]. Auf die Diskussion der einzelnen Messungsergebnisse kann im Referat nicht eingegangen werden. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 225—50. 18/9. [23/7.] 1915. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Schidlof, *Über die Eigenschaften kleiner Tröpfchen aus reinem Quecksilber.* (Vgl. F. EHRENHAFT, Physikal. Ztschr. **16**. 227; C. **1915**. II. 313.) Vf. stellt durch neuerliche Verss. fest, daß die Eigenschaften des mechanisch zerstäubten Hg von denen des elektrisch zerstäubten vollkommen verschieden sind. Die Annahme einer beim mechanischen Zerstäuben auftretenden Wasserkondensation, die EHRENHAFT zur Deutung der Resultate des Vfs. annimmt, ist durchaus unbegründet. Die optische Anordnung des Vfs., wenn sie auch einfacher ist als die von EHRENHAFT, ist für die Zwecke der Arbeit vollkommen ausreichend. (Physikal. Ztschr. **16**. 372—75. 15/10. [22/9.] 1915. Genf. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Tarini Charan Choudhri, *Eine neue krystallinische Form des Silbers.* Schwammiges Ag, das durch Erhitzen von Silbernitrat erhalten wurde, behandelte Vf. bei gewöhnlicher Temp. mit HNO_3 (D. 1,42), die durch Kochen mit Harnstoff von niederen Stickoxyden befreit war. Zuerst bildete sich etwas Silbernitrat und salpetrige S.; diese Rk. hörte jedoch nach einiger Zeit auf, u. nach zweiwöchentlichem Stehen war der Rest des Ag in lange, nadelförmige Krystalle verwandelt, die dem regulären System angehören. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2037—39. Sept. [6/7.] 1915. Chemical Lab. Government College. Dacca, Bengalen.) BYK.

Frederick H. Getman und **Vernette L. Gibbons**, *Eine Untersuchung über die alkoholischen Lösungen von Cadmiumjodid.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 953; C. **1915**. II. 381.) Das Leitvermögen von CdJ_2 in Methyl- und Äthylalkohol bei 25° in seiner Abhängigkeit von der Konzentration zeigt einen abnormen Verlauf, der an das Verhalten von $AgNO_3$ in nichtwss. Lösungsmitteln erinnert. Die D.D. und Brechungsexponenten dieser Lsgg. sind bei 20,5° lineare Funktionen der Konzentration. Die Refraktionskonstante nach der LORENZ-LORENTZschen Formel zeigt ebenfalls ein anomales Verhalten. Zwischen ihr und dem Leitvermögen besteht eine nähere Beziehung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1990 bis 1996. September [11/6.] 1915. BRYN MAWR College. Pennsylvanien. Chem. Lab.) BYK.

G. A. Hulett und **E. L. Quinn**, *Atomgewicht des Cadmiums.* (Vgl. BAXTER und HARTMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 113; C. **1915**. I. 1253.) Vff. machen Kontrollverss., nach denen ihnen bei ihrer Atomgewichtsbest. kein Cd in den Waschwässern verloren gegangen sein dürfte. In einer Quarzröhre läßt sich $CdCl_2$ ohne Gewichtsverlust schmelzen. Die von ihnen ausgearbeitete Methode der Abscheidung von Cd auf einer Hg-Kathode wenden Vff. auf die Analyse von krystallwasserhaltigem Cadmiumsulfat an. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1997—2000. September [13/5.] 1915. Princeton-Univ. New Jersey. Lab. f. physik. Chemie.) BYK.

F. Fichter, *Über die vermeintliche Zinn-Schwefelverbindung Sn_2S.* Die Analyse einer Stufe des Sublimats aus dem Zinnofen einer Seidenfärberei ergab die Werte für ziemlich reines Stannosulfid. Da sich geschmolzenes Stannosulfid u. geschmolzenes Sn mischen, ist der Vf. der Ansicht, daß die von EPPRECHT beschriebene Verb. Sn_2S (Chem.-Ztg. **39**. 341; C. **1915**. II. 68) eine Mischung von Sn mit SnS darstellt. (Chem.-Ztg. **39**. 833. 30/10. 1915. Anorgan. Abt. d. Chem. Anst. d. Univ. Basel.) JUNG.

John H. Müller, *Das Atomgewicht von Molybdän.* Das At.-Gew. wird aus dem Verhältnis von Metall zu Trioxyd bestimmt. Von den früheren Atomgewichtsbestst. nach dieser Methode unterscheidet sich die des Vfs. in folgenden Punkten. Die Reinigung der Materialien wurde wesentlich durch die Benutzung von Quarzgefäßen unterstützt, die durch Mo und seine Oxyde nicht angegriffen werden. Es

wurde besonders darauf geachtet, daß kein Molybdänoxyd durch Verdampfung verloren ging. Eine Sublimation des Trioxyds in Luft und Fraktionierung des Molybdänhydroxychlorids bis zu konstanter Zus. unter sorgfältig eingehaltenen Temperaturbedingungen sicherte die völlige Beseitigung von Wo. Das Oxyd wurde in Pt-Gefäßen mit großer Oberfläche langsam zu Metall reduziert, um allen Sauerstoff mit Sicherheit auszutreiben. Ausgegangen wurde bei der eigentlichen Atomgewichtsbest. vom Metall, nicht vom Oxyd. Als Resultat aller Versuchsreihen wird als At.-Gew. von Mo 96,029 erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2046—54. September [21/7.] 1915. John Harrison Lab. of Chemistry, Philadelphia.) Byk.

Henry S. Rawdon, *Mikrostrukturelle Änderungen beim Glühen von Bronze.* Die Bronze bestand aus 88% Cu, 10% Sn, 2% Zn. Die Veränderungen der Struktur erstrecken sich bis zu einer Tiefe, die von der Glühtemp. abhängt. (Journal of the Washington Academy of sciences **5**. 589—91. 19/10. 1915. Washington. Bureau of Standards.) Byk.

Organische Chemie.

R. Wolffenstein, A. Loewy und **M. Bachstez**, *Ester des tertiären Trichlorbutylalkohols und ihre Pharmakologie.* Es wurde untersucht, ob die Säureester im Organismus eine Aufspaltung erfahren, oder ob sie eine neue spezifische Wrkg. als ungespaltene Verbb. ausüben. Zur Unters. gelangten die *Ester des tertiären Trichlorbutylalkohols*, $\frac{H_3C}{H_3C}>C<\frac{OH}{CCl_3}$, der ein ausgesprochenes Schlafmittel ist. Es ergab sich, daß diese Ester im Organismus im allgemeinen nicht gespalten werden, sondern eine besondere u. zum Teil von der der Komponenten gänzlich abweichende und unerwartete Wrkg. haben. Diese Selbstwirkung trifft wahrscheinlich auch für eine große Zahl anderer Ester zu. Wie früher bei den Alkylderivaten des Piperidins (vgl. R. u. E. Wolffenstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2408; C. **1901**. II. 554) wurde auch bei den genannten Estern eine gewisse pharmakologische Gesetzmäßigkeit insofern beobachtet, als ein Ansteigen der Giftigkeit vom *Essigester* über den *Propionsäureester* zum *Isovaleriansäureester* festgestellt wurde, während gleichzeitig die narkotische Wrkg. abnimmt. Der Isovaleriansäureester wirkt nicht mehr narkotisch, sondern ist ein Krampfgift. Ebenso verhalten sich der *Bromisovaleriansäureester* u. der *Diäthylaminoisovaleriansäureester*. Der *Mono-* und *Trichloressigester* sind narkotisch weniger wirksam und weniger giftig als der einfache Essigester. Ganz verschwunden ist die narkotische Wrkg. beim *Brenztraubensäureester*, der lediglich ein starkes Gift ohne Schlafwirkung ist. Ein typisches Beispiel dafür, daß die vorliegenden Ester als ungespaltene Verbb. zur Wirkung kommen, bietet die Einführung des Allophans, die im allgemeinen eine stärkere, schlafmachende Wrkg. auslöst: der *Allophanester* zeigt nicht die geringste Schlafwirkung, sondern ist nur Krampfgift.

Der *Dimethylglycinester* und der *Diäthylglycinester* erwiesen sich als ausgesprochen schlafmachend. Gegen eine Aufspaltung im Organismus spricht das Verhalten des Diäthylaminoisovaleriansäureesters. Der Ersatz der Dialkylaminogruppen im Essigester durch die Piperidylgruppe führte zu einer krampfartig wirkenden Verb. ohne jede schlafmachende Wrkg. Die neutralen und sauren *Malonsäureester* bilden eine in sich abgeschlossene und spezifisch wirkende Gruppe: sie sind ungiftig und bewirken Herabsetzung der sensiblen Erregbarkeit. Beim *Zimtsäureester und Dibromzimtsäureester* traten spezifisch auffallende Wirkungen kaum auf. — Bei Verfütterung von Säureestern solcher SS., die charakteristische Farbrkk.

liefern und nachweislich den Organismus unzersetzt passieren, blieben in den Ausscheidungen der Versuchstiere diese Farbrkk. aus; auch hierdurch wurde der Nachweis der fast fehlenden Aufspaltung erbracht.

In *chemischer* Beziehung bieten der Trichlorbutylalkohol u. seine Ester manches Bemerkenswerte, da offenbar durch die Anhäufung benachbarter Chloratome die Hydroxylgruppe dieses tertiären Alkohols ganz besonders schwer beweglich gestellt ist. Beim Vers., das noch nicht dargestellte *Natriumalkoholat* mit Natriumkügelchen in Toluollösung zu erhalten, trat heftige Explosion ein. Die Rk. wird weiter untersucht. Der von WILLGERODT u. DÜRR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 539; C. **87**. 476) beschriebene *Trichlorbutyläther* konnte mit PCl_5 nicht erhalten werden; gegen seine Existenz spricht auch der angegebene Kp., der niedriger als der des Alkohols sein soll. Wie das Chloral bindet der Trichlorbutylalkohol Hydratwasser, das aber nicht so fest haftet wie beim Chloral. Beim Unterschichten einer äth. Lsg. von wasserfreiem Trichlorbutylalkohol mit einer entfärbten Fuchsinschwefligsäurelsg. tritt *violette Färbung* ein, bei wasserhaltigem bleibt die Rk. aus. Einige Rkk. des Trichlorbutylalkohols können so gedeutet werden, als ob das Trichlorid der α-Oxyisobuttersäure vorliege. Dafür spricht die Beständigkeit der Verb. gegen wasserentziehende Mittel; die Flüchtigkeit und Destillationsfähigkeit einer großen Zahl von Estern und das Verhalten gegen konz. H_2SO_4, die wie bei den α-Oxysäuren *Kohlenoxyd* abspaltet.

Die *Darst. der Ester* geschah durch Einw. der entsprechenden Säurechloride mit oder ohne Zuhilfenahme von tertiären Basen oder aus S. und A. in Ggw. eines Kondensationsmittels; die Esterifizierung wurde einige Stunden auf dem Wasserbade oder bei etwas höherer Temp. vorgenommen, das Kondensationsprod. wurde in W. gegossen und der Ester nach Hinzufügen von Alkali extrahiert.

Propionsäureester, $(C_2H_5 \cdot CO)O \cdot C_4H_6Cl_3$; gelblich gefärbtes Öl vom $Kp._{14}$ 88 bis 90°. — *Isovaleriansäureester*, $(C_4H_7 \cdot CO)O \cdot C_4H_6Cl_3$, $Kp._{20}$ 108—110°. — *Bromisovaleriansäureester*, $(C_4H_6Br \cdot CO)O \cdot C_4H_6Cl_3$, $Kp._{17}$ 152°. — *Monochloressigsäureester*, $(ClH_2C \cdot CO)O \cdot C_4H_6Cl_3$, klare Krystalle vom F. 48° aus verd. A. — *Trichloressigsäureester*, $(Cl_3C \cdot CO)O \cdot C_4H_6Cl_3$, lange Nadeln vom F. 40° aus verd. A. — *Diäthylglycinester*, $[(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO]O \cdot C_4H_6Cl_3$, erhalten durch Erwärmen von Monochloressigsäureester mit Diäthylamin, $Kp._{20}$ 142—145°; schwache Base; in der Lsg. ihrer Salze mit organischen SS. tritt beim Erwärmen Dissoziation ein, die beim Erkalten wieder zurück geht. Salzsaures Salz, in W. sll. Krystalle. Platinsalz. Plättchen vom F. 212°. — *Dimethylglycinester*, $[(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO]O \cdot C_4H_6Cl_3$, erhalten durch Erwärmen von Chloressigsäureester mit 27%ig. wss. Dimethylaminlsg. unter Schütteln im geschlossenen Gefäß; Öl, das gut krystallisierte Salze bildet. Chlorhydrat; rhombische Plättchen vom F. 220°. — *Piperidylessigsäureester*, $(C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO)O \cdot C_4H_6Cl_3$, Öl, das beim Stehen langsam krystallinisch wird; besitzt acetamidartigen Geruch; schmeckt intensiv bitter. — *Allophanester*, $(NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO)O \cdot C_4H_6Cl_3$, erhalten durch Einw. von Harnstoffchlorid auf Trichlorbutylalkohol bei gewöhnlicher Temp.; lockeres, schneeweißes Pulver aus verd. A.; l. in den gebräuchlichen Solvenzien außer Lg. — *Saurer Malonsäureester*, $H_2C<\begin{matrix}COOH\\CO \cdot O \cdot C_4H_6Cl_3\end{matrix}$, erhalten durch mehrstünd. Erwärmen von 35 g Trichlorbutylalkohol mit 22 g Malonsäure in Ggw. von 3 g Chlorzink unter Rückfluß; sechsseitige Plättchen vom F. 116° aus 50%ig. A. — *Neutraler Malonsäureester*, $H_2C \cdot (CO \cdot O \cdot C_4H_6Cl_3)_2$, weiße Krystalle vom F. 102—103°; unl. in Alkali. — *Dibromzimtsäureester*, $(C_6H_5 \cdot CBr \cdot CBr \cdot CO)O \cdot C_4H_6Cl_3$, Krystalle vom F. 99—100° aus h. verd. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2035—43. 11/12. [4/11.] 1915. Charlottenburg. Organ. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochschule.) FÖRSTER.

August Darapsky und **Hans Spannagel**, *Versuche zur Darstellung aliphatischer Aminohydrazine.* Zur *Gewinnung aliphatischer Aminohydrazine* der allgemeinen Formel I. u. II. wurde zunächst versucht, die leicht zugänglichen Monoxime von α-Diketonen durch Einw. von Hydrazin in die zugehörigen Hydrazone überzuführen und letztere mit Reduktionsmitteln zu behandeln. Es zeigte sich, daß *Diacetylmonoxim* mit Hydrazin in zweierlei Weise reagiert; mit Hydrazinsalzen in wss. Lsg. erhält man *Isonitrosoäthylmethylketazin* (III.), mit freiem Hydrazin in alkoh. Lsg. dagegen das *Diacetyloximhydrazon* (V.). Im Gegensatz zu dem Ketazin ist das Hydrazon in wss. Lsg. äußerst unbeständig und zerfällt beim Kochen und durch Einw. von SS. in Ketazin und Hydrazon. Ob das Hydrazon die gewöhnliche Hydrazongruppe, $-N \cdot NH_2$, oder die Hydrazingruppe, $\begin{matrix}-NH\\ |\\ -NH\end{matrix}$, enthält, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Verss., durch Erhitzen des Oximhydrazons unter Wasserabspaltung das Dimethylosotriazol zu gewinnen, blieben ohne Erfolg. Bei mehrstündigem Kochen von *Diacetylmonoxim* mit *Hydrazinhydrat* wird in dem zunächst entstehenden Oximhydrazon die Oximidogruppe durch die Hydrazongruppe verdrängt, und man erhält das schon von CURTIUS und THUN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **44**. 174; C. **91**. II. 623) und STAUDINGER und KUPFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2197; C. **1911**. II. 594) dargestellte *Dimethylbishydrazimethylen* (VIII.), bezw. *Diacetyldihydrazon* (IX.). Dieses spaltet unter der Einw. verd. Mineralsäuren intramolekular ein Molekül Hydrazin ab unter B. von *Dimethylaziäthan* (X.). Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Diacetyloximhydrazons wurde statt seiner das beständigere Ketazin der Reduktion unterworfen. Es gelang trotz vieler Verss. in saurer (Zinkstaub und Eg.), wie in alkal. (Natriumamalgam und A.) Lsg. nicht, faßbare Reduktionsprodd. zu erhalten.

Es wurde nunmehr versucht, in analoger Weise wie obiges Oximhydrazon des Diacetyls das des Benzils darzustellen und dieses der Reduktion zu unterwerfen. Das aus *β-Benzilmonoxim* und *Hydrazinhydrat* in alkoh. Lsg. entstehende *Benzilmonoximhydrazon* (XIII.) ist weit beständiger als Diacetyloximhydrazon. Benziloximhydrazon sollte durch Reduktion Diphenyläthylenaminohydrazin liefern. Bei Einw. von Natriumamalgam in alkoh. Lsg. ging jedoch die Reduktion weiter, indem unter gleichzeitiger Abspaltung von NH_3 *meso-Diphenyläthylendiamin* (XIV.) erhalten wurde. — Beim Vers. zur Darst. des Benziloximhydrazons aus Benzilhydrazon durch Einw. von Hydroxylamin wurde ein gelber, hochschm. Körper erhalten, der keine Eigenschaften eines Oxims aufwies.

In der Folge wurde versucht, durch *Einw. von Hydrazin auf Aminoketone* und nachfolgende Reduktion das entsprechende Aminohydrazin zu erhalten. Die Einw. von Hydrazin auf *Aminoacetophenon* (XV.) führte je nach den Bedingungen zu drei verschiedenen Körpern. Der erste entstand bei Einw. von Hydrazinhydrat auf eine wss. Lsg. von salzsaurem Aminoacetophenon und erwies sich als *Diphenyldihydropyrazin* (XVI.); die zweite Verb., *Anhydrobisphenacylamin* (XVII.) wurde aus Hydrazinsulfat oder -dichlorid und salzsaurem Aminoacetophenon nach Zusatz von NaOH erhalten. Bei beiden Bildungsarten hat das Hydrazin demnach lediglich eine Alkaliwrkg. Der dritte Körper, das *Aminoacetophenonazin* (XVIII.) bei dessen B. das Hydrazin in Rk. mit dem Aminoketon trat, wurde durch längeres Kochen des Chlorhydrats mit überschüssigem Hydrazinhydrat erhalten. Für Reduktionsverss. genügende Mengen des Azins konnten jedoch nicht dargestellt werden.

Es wurde deshalb versucht, durch *Umsetzung C-halogenierter Amine mit Hydrazin* unmittelbar zu Aminohydrazinen zu gelangen. Bei Einw. von Hydrazin auf *β-Brompropylamin*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$, wurde aber ein dickes Öl von basischer

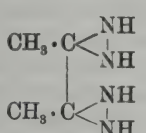
Charakter erhalten, das bei der Stickstoffbest. Zahlen lieferte, die auf eine aus β-Brompropylamin unter Austritt von 1 Mol. HBr entstandene Verb. paßten. Es zeigte sich mit dem von GABRIEL und v. HIRSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2747; C. **97**. I. 31) aus β-Brompropylamin und KOH erhaltenen Isoallylamin, bezw. Propylenimin und dessen bimolekularen Polymeren nicht identisch.

Verss. über die *Einw. von Hydrazin auf Diphenylchloräthylamin* hatten gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg. *Diphenylchloräthylaminchlorhydrat* (XX.) wurde durch Schütteln einer Suspension von salzsaurem Diphenyloxäthylamin in frisch destilliertem Acetylchlorid mit geringem Überschuß von PCl_5 erhalten, während durch direkte Einw. von PCl_5 auf Diphenyloxäthylamin *Stilbenchlorid* resultierte. *Diphenyloxäthylamin* trat weder mit Hydrazinhydrat, noch mit wasserfreiem Hydrazin, auch bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr, nicht in Rk., dagegen reagierte *Diphenylchloräthylamin* mit Hydrazin. Beim Stehen einer absol. alkoh. Lsg. des salzsauren Salzes mit Hydrazinhydrat schied sich schon in der Kälte ein Körper aus, der aber keine reduzierenden Eigenschaften zeigte. Die Analyse ergab als einfachste Zus. $C_{14}H_{13}N$. Der Körper konnte danach Diphenyläthylenimin oder Diphenylvinylamin sein. Daß er nicht Tetraphenylpiperazin sein konnte, das die doppelte Molekulargröße $C_{28}H_{26}N_2$ zeigt, wurde durch die Molekulargewichtsbest. ermittelt, die für den Körper die einfache Formel $C_{14}H_{13}N$ ergab. Das chemische Verhalten der Base zeigte, daß *Diphenyläthylenimin* (XXII.) vorlag: Permanganat

I. $\begin{matrix} R\cdot CH\cdot NH_2 \\ R\cdot CH\cdot NH\cdot NH_2 \end{matrix}$ $\begin{matrix} R\cdot CH\cdot NH_2 \\ [CH_2]_x \\ R\cdot CH\cdot NH\cdot NH_2 \end{matrix}$ II. III. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}NOH \\ CH_3\cdot C{=}N \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}NOH \\ N{=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$

IV. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}NO\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C{=}N \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}NO\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N{=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ V. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}NOH \\ CH_3\cdot C{=}N\cdot NH_2 \end{matrix}$

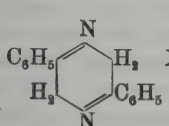
VI. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}NOH \\ CH_3\cdot C{=}N{-}N{=}CH\cdot C_6H_4OH \end{matrix}$ VII. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}NOH \\ CH_3\cdot C{=}N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$

VIII. 

IX. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}N\cdot NH_2 \\ CH_3\cdot C{=}N\cdot NH_2 \end{matrix}$ X. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}N \\ CH_3\cdot C{=}N \end{matrix}$

XI. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}N\cdot N{=}CH\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C{=}N\cdot N{=}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ XII. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}N\cdot N{=}CH\cdot C_6H_4\cdot OH \\ CH_3\cdot C{=}N\cdot N{=}CH\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix}$

XIII. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}NOH \\ C_6H_5\cdot C{=}N\cdot NH_2 \end{matrix}$ XIV. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot CH\cdot NH_2 \end{matrix}$ XV. $\begin{matrix} CH_2\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot C{=}O \end{matrix}$



XVI.

XVII. $\begin{matrix} NH_2\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot NH_2 \end{matrix}$

XVIII. $\begin{matrix} NH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot C{=}N\cdot N{=}C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \\ CH_2\cdot NH_2 \end{matrix}$ XIX. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot CH\cdot OH \end{matrix}$

$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot NH_2\cdot HCl \\ C_6H_5\cdot CH\cdot Cl \end{matrix}$ XX. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH\cdot Cl \end{matrix}$ XXI. XXII. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ C_6H_5\cdot CH \end{matrix}\!>\!NH$

wird nicht reduziert, und beim Eindampfen mit verd. HCl bildet sich unter Öffnung des Ringes Diphenylchloräthylaminchlorhydrat zurück.

Endlich wurde versucht, statt der halogenierten Amine deren Acylderivate mit Hydrazin umzusetzen und aus den so entstehenden Acylaminohydrazinen durch Hydrolyse mit SS. unter Abspaltung des Acylrestes Salze der gewünschten Aminohydrazine zu gewinnen. Bei Einw. von wasserfreiem Hydrazin auf *Benzoyl-ε-chloramylamin* wurde jedoch die Benzoylgruppe in Form von *Benzhydrazid* abgespalten, während der Rest des Moleküls, das ε-Chloramylamin, unter der alkal. Wrkg. des Hydrazins Piperidin zurückbildet.

Experimenteller Teil. *Isonitrosoäthylmethylketazin* (III.), durch Hinzugeben einer wss. Lsg. von Diacethylmonoxim zu einer ca. 50° w., wss. Lsg. von Hydrazinsulfat; gelbes Krystallpulver vom F. 229° (unter Zers.) aus A.; wird aus der alkal. Lsg. beim Ansäuern unverändert wieder abgeschieden (vgl. über Darst. des Ketazins Forster und Dey (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2240; C. **1913**. I. 707). *Benzoylisonitrosoäthylmethylketazin* (IV.), durch Schütteln der Lsg. des Ketazins in 6%ig. KOH mit Benzoylchlorid; orangerote Schuppen vom F. 215° aus Xylol. — *Diacetyloximhydrazon* (V.), erhalten durch Zusatz von Hydrazinhydrat zu einer alkoh. Lsg. von Diacetylmonoxim in der Kälte und kurzes Kochen (identisch mit dem Diacetylhydrazoxim von Forster u. Dey); F. 138°; sorgfältig getrocknet, läßt es sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren; l. in W. (unter teilweiser Zers.); l. in A. u. Bzl.; unl. in Ä. und Lg.; zers. sich beim Kochen in wss. Lsg. unter B. des gelben Ketazins; in alkoh. Lsg. beständig; wird aus konz. natronalkal. Lsg. durch CO_2 unverändert wieder ausgefällt, während es bei Abscheidung durch Mineralsäuren sofort, jedoch nicht quantitativ, in Ketazin und Hydrazinsalz gespalten wird; wird bei Oxydation mit Eisenchlorid teilweise in das Ketazin übergeführt, während die Lsg. sich rot färbt; wird durch Quecksilberoxyd nur langsam bei anhaltendem Kochen in alkoh. Lsg. oxydiert; zers. sich bei 3-stdg. Erhitzen auf 160° unter starker Ammoniakentw. und B. einer dunklen M., aus der durch Lösen in HCl und Ausfällen mit NaOH ein weißer Nd. erhalten wurde.

o-Oxybenzaldiacetyloximhydrazon (VI.), durch kurzes Kochen des Hydrazons mit Salicylaldehyd in alkoh. Lsg.; gelbe, watteähnliche Nadeln vom F. 168° aus A. — Mit Benzoylchlorid gab Diacetyloximhydrazon in 6%ig. alkal. Lsg. ein Gemisch von Mono- u. Dibenzoylhydrazon; gelbe, verfilzte Nadeln vom (unscharfen) F. 201 aus Toluol. — Verb. der Formel VII., durch Versetzen der alkoh. Lsg. von Dimethyloximhydrazon mit Phenylsenföl; fleischrote Nadeln vom F. 201° aus viel h. A.; sll in Pyridin, zwl. in A.; fast unl. in den anderen Lösungsmitteln. — *Diacetyldihydrazon* [tautomer mit dem von Curtius und Thun dargestellten Dimethylbishyrazinmethylen (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **44**. 174; C. **91**. II. 623)], erhalten durch 8-stdg. Kochen von Diacetylmonoxim mit überschüssigem Hydrazinhydrat am Rückflußkühler; entsteht auch bei längerem Kochen von Isonitrosoäthylmethylketazin mit überschüssigem Hydrazinhydrat; derbe, weiße Nadeln vom F. 158° aus A. wird durch Kochen mit rotem Quecksilberoxyd in alkoh. Lsg., unter Entw. eines eigentümlich riechenden Gases, vermutlich Dimethylacetylen, oxydiert; die alkoh. Lsg. gibt mit verd. HCl einen Nd., der aus *Dimethylaziäthan* (X.) besteht; grau gelbes Pulver, unl. in allen organischen Mitteln, schm. oberhalb 260°. — *Dibenzaldiacetyldihydrazon* (XI.), aus dem Dihydrazon mit Benzaldehyd erhalten; watteähnliche M. verfilzter gelber Nädelchen vom F. 120° aus A. — *Di-o-oxybenzaldiacetyldihydrazon* (XII.), mit Salicylaldehyd erhalten; gelbe, verfilzte Nädelchen vom F. 245° aus A.

Benziloximhydrazon (identisch mit dem von Forster und Dey dargestellten Benzilhydrazoxim) (XIII.), erhalten durch Eindampfen einer mit Hydrazinhydrat versetzten alkoh. Lsg. von *β-Benziloxim* auf dem Wasserbad; farblose Prismen von

F. 167—168° aus Xylol; unl. in W., ll. in Natronlauge; gibt in absol.-alkoh. Lsg. mit $2^1/_2$%ig. Natriumamalgam bei 12-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade *meso-Diphenyläthylendiamin* (XIV.). — Durch Kochen einer alkoh. Lsg. von Benzilhydrazon mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Rückfluß wurde ein amorphes, gelbes Pulver der ungefähren Zus. $C_{24}H_{17}ON_3$ erhalten, das bis 280° nicht schmolz.

Diphenyldihydropyrazin (XVI.) (vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1133; C. **1908**. I. 1891) wurde durch Zugabe einer wss. Lsg. von Hydrazinhydrat zu einer Lösung von salzsaurem *Aminoacetophenon* (XV.) in destilliertem W. erhalten; glänzende, rote Schüppchen aus A. vom F. 167—168°. — *Anhydrobisphenacylamin* (XVII.) wurde durch Versetzen einer Lsg. von salzsaurem Aminoacetophenon in dest. W. mit einer wss. Lsg. von Hydrazindichlorid erhalten; zeigte alle Eigenschaften der von GABRIEL beschriebenen Verb. — *Aminoacetophenonazin* (XVIII.), erhalten durch Übergießen von salzsaurem Aminoacetophenon mit überschüssigem Hydrazinhydrat in der Kälte und lebhaftes einstdg. Kochen der Mischung unter Rückfluß, darauf Versetzen der erkalteten Schmelze mit W., Abfiltrieren und Eindampfen des Filtrats im Vakuum zur Trockne; farblose Nadeln vom F. 157° aus A. — Durch Erwärmen von *β-Brompropylaminbromhydrat* mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade wurde ein gelb gefärbtes Öl der ungesättigten Zus. C_3H_7N erhalten, das unter vermindertem Druck bei 130—140° siedete.

Diphenyloxäthylamin (XIX.) gibt bei allmählicher Zugabe von *Phosphorpentachlorid* ohne Lösungsmittel unter Eiskühlung *Stilbenchlorid*, durch allmähliche Zugabe von PCl_5 zur Aufschwemmung des salzsauren Diphenyloxäthylamins in Acetylchlorid entsteht *Diphenylchloräthylaminchlorhydrat* (XX.), weißes, lockeres Pulver vom F. 233° unter lebhafter Zers.; ll. in W. und A., unl. in Bzl. und Ä.; die freie Base ist ein dickes, farb- und geruchloses Öl. Platinchloriddoppelsalz; tiefgelbe Nadeln vom F. 204° aus W. oder A. Nitrat; weiße Tafeln von starkem Oberflächenglanz aus W.; schm. bei 185°, zwl. in W. — *Benzoyldiphenylchloräthylamin* (XXI.), erhalten durch 10-stdg. Kochen von salzsaurem Diphenylchloräthylamin mit Benzoylchlorid in trockenem Bzl, F. 195°, unl. in W., wl. in h. A.

Diphenyläthylenimin (XXII.), erhalten durch $^1/_4$-stdg. Erhitzen von Diphenylchloräthylaminchlorhydrat mit überschüssigem wasserfreien Hydrazin unter Rückfluß, oder durch Zugabe von Hydrazinhydrat zu einer absol. alkoh. Lsg. des Chlorhydrats und darauffolgenden Zusatz von W., oder durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf die absol. alkoh. Lsg. des Chlorhydrats; lange, weiße Nadeln vom F. 83°; sll. in A., Ä. u. Bzl., unl. in W.; reduziert in wss. alkoh. Lsg. Permanganat nicht; gibt mit Platinchlorwasserstoffsäure, resp. mit verd. HCl die entsprechenden Salze des *Diphenylchloräthylamins*. — *Benzoyl-ε-chloramylamin* gibt durch Kochen mit wasserfreiem Hydrazin am Rückflußkühler bis zur völligen Lsg. des Gemisches *Benzaldazin*, *Benzalbenzhydrazid* und *Piperidin*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **92**. 272 bis 296. 5/11. 1915. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Marc Darrin, *Die Gewinnung von Aceton aus Holzessigsäure.* Holzessigsäure besteht zum größten Teil aus Essigsäure. Zur Verarbeitung auf Aceton sättigt man in der Regel mit Kalkmilch und unterwirft das gewonnene Calciumacetat der trockenen Dest. Die neue Methode des Vfs. umgeht die Überführung in Calciumacetat und bezweckt eine kontinuierliche Spaltung von Essigsäure in Aceton, CO_2 und W. In einem geeigneten App. (s. Original) wird die S. zum Sieden erhitzt, die Dämpfe durch ein elektrisch auf ca. 435° geheiztes, mit Ba-Acetat als Katalysator beschicktes Quarzrohr geschickt, wo die angegebene Zers. stattfindet. Bei geeigneter Regulierung der Dampfentw. gelingt eine Umsetzung zu 85%. Die Vorzüge dieser Methode für die Technik werden eingehend besprochen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 927—29. Nov. [31/8.*] 1915. Seattle, Washington.) GRIMME.

P. E. Verkade, *Die Geschwindigkeit der Hydratation einiger Säureanhydride der aliphatischen Reihe.* (Vgl. Böeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas **31**. 80. 86; C. **1912**. I. 1437.) Vf. bestimmte die *Dissoziations-* u. *Hydratationskonstanten* von einfachen aliphatischen Säureanhydriden. — *Essigsäureanhydrid;* Dissoziationskonstante: $K^{25} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$. Hydratationskonstante: 0,4343 $k^{25} = 0{,}0713$; 0,4343 k^0 (ber.) = 0,0146; Temperaturkoeffizient: $k^{25}/k^0 = 4{,}9$. — *Propionsäureanhydrid* ($Kp._{780}$ 168,4—168,8°); Dissoziationskonstante: $K^{25} = 1{,}31 \cdot 10^{-5}$; $K^0 = 1{,}37 \cdot 10^{-5}$. Hydratationskonstante: 0,4343 $k^{25} = 0{,}0372$; 0,4343 $k^0 = 0{,}007$; Temperaturkoeffizient: $k^{25}/k^0 = 5{,}3$. — *n-Buttersäureanhydrid:* $K^{25} = 1{,}47 \cdot 10^{-5}$; $K^0 = 1{,}55 \cdot 10^{-5}$. 0,4343 $k^{25} = 0{,}0243$; 0,4343 $k^0 = 0{,}00470$. $k^{25}/k^0 = 5{,}2$. — *Isobuttersäureanhydrid* (Kp. 182°): $K^{25} = 1{,}44 \cdot 10^{-5}$; $K^0 = 1{,}53 \cdot 10^{-5}$. 0,4343 $k^{25} = 0{,}0227$; 0,4343 $k^0 = 0{,}00454$; $k^{25}/k^0 = 5{,}0$. — Im allgemeinen stimmen die Dissoziationskonstanten mit den von Ostwald gefundenen Werten gut überein. Eine einfache Beziehung zwischen der Konstitution der S. und deren elektrischen Leitfähigkeit konnte nicht festgestellt werden. Die Konstanten werden durch eine Verzweigung der Kette wenig beeinflußt. Die Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nehmen mit der C-Atomzahl der S. kontinuierlich zu; die Erscheinung hängt mit der Zunahme der Molekularassoziation zusammen. Die Hydratation der Säureanhydride ist ein (pseudo-)monomolekularer Vorgang. Aus den Hydratations- und Dissoziationskonstanten der Buttersäure- u. Isobuttersäureanhydride folgt, daß die Konfiguration des an O : C·O·C : O gebundenen Alkyls nur einen sehr schwachen Einfluß ausübt; zwischen den beiden Konstanten besteht aber ein Parallelismus. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 79—108. [5/8. 1915.] Delft.) Schönfeld.

Harry Medforth Dawson und **Clarence Kenworthy Reiman**, *Die dualistische Theorie der Säurekatalyse. Die katalytische Aktivität der Monochloressigsäure in Gegenwart ihres Salzes.* Daß die *Säurekatalyse* aus der gleichzeitigen Wrkg. des $H^{\cdot}$ und der nichtionisierten Säure (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2135; C. **1914**. I. 608) besteht, erhält eine weitere Stütze dadurch, daß die Geschwindigkeit der *Isomerisation des Acetons* durch *Monochloressigsäure* auch in Ggw. ihres Na-Salzes nach der Gleichung: $v = k_H c\alpha + k_M c(1-\alpha)$ berechnet werden kann, wenn $k_H = 0{,}000482$ und $k_M = 0{,}0000211$ die aus Verss. mit Monochloressigsäure abgeleiteten Aktivitätskoeffizienten des $H^{\cdot}$ u. der S. bei 25,00° sind. Bei wachsenden Mengen Na-Salz nähert sich die Geschwindigkeit einer unteren Grenze, die durch die Wrkg. der undissoziierten S. bestimmt ist. Andererseits ist das Verhältnis $v/[H^{\cdot}]$ nicht entfernt konstant, so daß auch hierdurch die $H^{\cdot}$-Theorie der Katalyse widerlegt wird. Die Werte für α wurden aus den nach dem Massenwirkungsgesetz (vgl. Walpole, Journ. Chem. Soc. London **105**. 2501; C. **1915**. I. 130) abgeleiteten $H^{\cdot}$-Konzentrationen berechnet; hierzu wurden die *Leitfähigkeiten* der S. und ihres Na-Salzes bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1426—37. Okt. [7/8.] 1915. Leeds. Univ. Phys.-chem. Lab.) Franz.

W. A. Drushel und **W. H. T. Holden**, *Über die Darstellung und die Eigenschaften der Hydracrylsäureester.* (Vgl. Amer. Journ. Science, Silliman [4] **39** 113; C. **1915**. I. 527.) Für die Darst. der *Hydracrylsäure* hat sich folgende Methode bewährt: β-Jodpropionsäure wird mit Soda nahezu neutralisiert, die noch deutlich saure Lsg. mit überschüssigem, alkalifreiem Silberoxyd behandelt und das Natriumhydracrylat in der üblichen Weise isoliert; das in möglichst wenig k. W gel. Salz wird mit etwas weniger als der theoretischen Menge H_2SO_4 (1 : 1) in der Kälte versetzt und das beim Eindampfen resultierende Gemisch von Na_2SO_4 und Hydracrylsäure mit absol. A. extrahiert. Die freie S. läßt sich mit Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol leicht direkt verestern, wenn man

als wasserentziehendes Mittel wasserfreies Kupfersulfat verwendet; Ausbeute 80 bis 90%. Die Ester (vgl. folgende Tabelle) sind farblose Fll. von schwach äther. Geruch, meist ll. in W., bei gewöhnlichem Druck nur unter Zers. destillierbar.

Ester	Dichte		Kp. (zugehöriger Druck in mm in Klammern unterhalb der betreffenden Ziffern)					Brechungsvermögen		
	bei 0°	bei 25°						n (bei 23°)	$(n-1)\cdot\frac{M}{d}$	M
Methyl . . .	1,140	1,118	79° (12)	87° (20)	107,5° (40)	111° (56)	121° (94)	1,4306	40,10	104,0
Äthyl . . .	1,085	1,064	84° (12)	91,5° (19)	95,5° (22)	116° (62)	127° (102)	1,4271	47,30	118,0
Propyl . . .	1,052	1,043	98° (12)	102° (19)	120° (43)	127° (62)	142° (107)	1,4341	54,85	132,0
Isopropyl .	1,071	1,058	95° (12)	99° (20)	109° (35)	114° (42)	128,5° (82)	1,4303	53,68	132,0
Isobutyl . .	1,013	1,003	104° (15)	112° (20)	126° (45)	129° (50)	143° (88)	1,4342	63,70	146,0
Isoamyl . .	0,988	0,976	121,5° (17)	124° (20)	137° (36)	147° (58)	159° (95)	1,4374	71,65	160,0

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **40**. 511—14. Nov. 1915. YALE Univ. Kent. Chem. Lab.) BUGGE.

L. Mascarelli und **G. Sanna**, *Über die Isomerie der Eruca-, Brassidin- und Isoerucasäure.* (III. Mitteilung.) *Über ihr gegenseitiges kryoskopisches Verhalten.* (II. Mitteilung s. Gazz. chim. ital. **45**. I. 313; C. **1915**. II. 590.) Die Vff. haben jetzt das kryoskopische Verhalten der drei SS. bei wechselseitiger Lsg. der einen in der anderen und das kryoskopische Verhalten der entsprechenden gesättigten S., der *Behensäure*, unter Benutzung der drei ungesättigten SS. als Lösungsmittel untersucht. Obwohl diese Messungen noch keinen sicheren Beweis geliefert haben, ob es sich bei den drei ungesättigten SS. um Polymorphismus oder enantiotropischen Polymorphismus handelt; so bestätigen sie doch das frühere Ergebnis, daß zwei der SS. eine ähnliche, die dritte eine davon verschiedene Konfiguration besitzen. Es war schon früher vermutet worden, daß die *Erucasäure* Cis-Konfiguration besitzt, weil sie mit Behensäure keine feste Lsg. liefert, und daß die *Brassidin-* u. *Isoerucasäure*, welche beide feste Lsgg. mit Behensäure liefern, der Trans-Konfiguration entsprechen. Dies bestätigt das kryoskopische Verhalten der Behensäure in den drei genannten SS. als Lösungsmittel. Das Ergebnis der kryoskopischen Messungen geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Gelöste Substanz	Lösungsmittel:			
	Erucasäure	Brassidinsäure	Isoerucasäure	Behensäure
Erucasäure . . .	—	normal	normal	normal
Brassidinsäure . .	normal	—	stark anormal	anormal
Isoerucasäure . .	normal	anormal	—	anormal
Behensäure . . .	normal	schwach anormal	stark anormal	—

Experimenteller Teil. *Erucasäure*, F. 33,3°. Kryoskopische Konstante: 2,3. Schmelzwärme für 1 kg 35,88 cal.; für 1 g-Mol. 12,13 cal. — *Brassidinsäure*, F. 59—60°. Kryoskopische Konstante: 41,6. Schmelzwärme für 1 kg 52,77 cal.; für 1 g-Mol. 17,83 cal. — *Isoerucasäure*, F. 52—53°. Kryoskopische Konstante:

52,54. Schmelzwärme für 1 kg 40,01 cal.; für 1 g-Mol. 13,52 cal. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 208—19. 18/9. [8/7.] 1915. Cagliari. Pharmazeut. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

George William Clough, *Das optische Drehungsvermögen von Derivaten der Bernsteinsäure in wässrigen Lösungen anorganischer Salze.* Teil III. (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London **107**. 96; C. **1915**. I. 881.) Der Einfluß von NaCl und $BaBr_2$ auf die Drehung der l-Asparaginsäure in W. ist relativ derselbe, wie bei der l-Äpfelsäure; in Drehung und Dispersion ist aber l-Asparagin wieder der l-Asparaginsäure sehr ähnlich. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß l-Asparaginsäure und l-Asparagin dieselbe Konfiguration wie l-Äpfelsäure haben. Die Wrkg. der Salze auf das Drehungsvermögen der l-Asparaginsäure und des l-Asparagins beruht wahrscheinlich auf einer chemischen Vereinigung; die große Ähnlichkeit in der Wrkg. auf die Oxysäuren spricht dafür, daß in beiden Fällen dieselbe Ursache vorliegt. — *l-Asparaginsäure*, $[\alpha]_D^{14} = +5{,}1^0$, $[\alpha]_{vi}^{14} = +15{,}2^0$ (p = 0,990 in W.), die Drehung nimmt bei wachsender Temp. ab; $[\alpha]_D^{20} = +25{,}5^0$, $[\alpha]_{vi}^{20} = +64{,}5^0$ (p = 7,984 in 1,5 Mol. n. HCl); $[\alpha]_D^{18} = -15{,}8^0$ (p = 2,584 in 1 Mol. 0,2-n. NaOH); $[\alpha]_D^{12} = +3{,}3^0$, $[\alpha]_D^{58} = -5{,}0^0$ (p = 19,76 in 1 Mol. 2-n. NaOH); NaCl und $BaBr_2$ erhöhen die +-Drehung. — *l-Asparagin*, $[\alpha]_D^{34} = -6{,}7^0$, $[\alpha]_{vi}^{34} = -14{,}7^0$ (p = 1,961 in W.), die —-Drehung nimmt mit wachsender Temperatur zu; $[\alpha]_D^{14} = +29{,}2^0$ (p = 8,942 in 1,5 Mol. n. HCl); $[\alpha]_D^{25} = -8{,}8^0$ (p = 12,44 in 1 Mol. n. NaOH). (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1509—19. Okt. [13/9.] 1915. London. Birkbeck College.) Franz.

J. Ville, *Über eine neue Kupferverbindung des Glykokolls.* Behandelt man Glykokoll mit Kupfersulfat bei Abwesenheit von KOH, so beobachtet man, daß die Resultate mit der angewandten Menge an Kupfersulfat, bezw. Glykokoll schwanken. Nimmt man 4 Mol. Glykokoll auf 1 Mol. $CuSO_4$, so erhält man beim Ausfällen der Fl. durch A. die blauen Nadeln des Kupferglykokollats, $(NH_2CH_2COO)_2Cu \cdot H_2O$. Reduziert man jedoch die Glykokollmenge auf die Hälfte, so scheiden sich auf Zusatz von A. blaue Tröpfchen des Sulfats des Kupferglykokollats, $H_2SO_4(NH_2CH_2COO)_2Cu$, aus. Zur Darst. der letzteren Verb. gibt man zu einer Lsg. von 24,97 g Kupfersulfat in 160 ccm W. 15,02 g Glykokoll und vermischt die blaue Lsg mit 450 bis 480 ccm A. Das blaue, ölige Prod. ist ll. in W., unl. in A., Ä., Bzl., Chlf., trocknet im Vakuum über H_2SO_4 zu einem blauen, hygroskopischen, durchscheinenden Harz ein, welches erst bei 120—125° völlig trocken wird. Die gleiche Verb. erhält man aus H_2SO_4 und Kupferglykokollat. Andererseits geht die neue Verb. bei der Behandlung mit der berechneten Menge Kali- oder Natronlauge in Kupferglykokollat u. Alkalisulfat über. Weiter liefert Glykokollsulfat mit der äquimolekularen Menge Cuprihydrat und A. die neue Verb., mit überschüssigem Cuprihydrat Kupferglykokollat und Kupfersulfat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 315—18. 20/6. 1915.) Düsterbehn.

W. A. Drushel und **D. R. Knapp**, *Über die Darstellung von Glykokoll und Diäthylcarbonat.* Zur Darst. von *Glykokoll* werden 7—800 ccm wss. Ammoniak mit gasförmigem NH_3 bei 0° gesättigt und allmählich mit einer Lsg. von 100 g Chloressigsäure in möglichst wenig W. versetzt; das Reaktionsgemisch wird hierbei durch Einleiten von NH_3 bei 0° gesättigt erhalten. Die Rk. ist nach 5 Tagen beendet. Für die Reinigung des erhaltenen Glykokolls ist die Methode mit Kupferhydroxyd der von Clarke vorgeschlagenen Verwendung von Kupfercarbonat vorzuziehen. Ausbeute: 55% der angewendeten Chloressigsäure. — Zur Darst. von *Diäthylcarbonat* setzt man zu gepulvertem Cyankalium, das sich in absol. A. befindet, allmählich ein Gemisch von 1 Äquivalent *Chlorameisensäureäthylester* und dem gleichen Vol. absol. A. (Rückflußkühler, Abzug!). Das Reaktionsgemisch, das

sich erwärmt und HCN entwickelt, wird sodann eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und filtriert. Fraktionierte Dest. des Filtrats liefert als erste Fraktion fast reines Diäthylcarbonat; Ausbeute an gereinigter Substanz: 50% des angewendeten Chlorameisensäureesters. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **40**. 509—10. Nov. 1915. YALE Univ. Kent. Chem. Lab.) BUGGE.

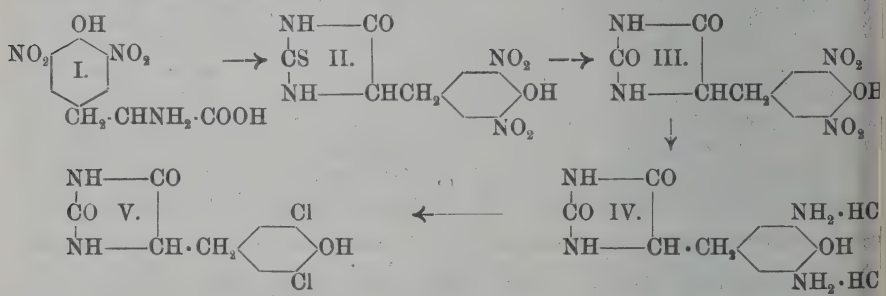
Gilbert N. Lewis und **William N. Lacey**, *Das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxysulfid, Kohlenmonoxyd und Schwefel.* Werden CO und S zusammen auf 250—300° erhitzt, so bilden sich COS, CO_2, CS_2 und CS nach den Reaktionsgleichungen: $CO + S = COS$, $2COS = CO_2 + CS_2$, $CS_2 = CS + S$. Das Gleichgewicht für die erste Rk. wurde bei 302° und weniger genau bei 260° bestimmt. Für die Konstanten der beiden anderen Gleichgewichte wurden angenäherte Werte erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1976—83. September [31/5.] 1915. Berkeley. Chem. Lab. d. Univ. von Californien.) BYK.

F. M. Jaeger und **Jul. Kahn**, *Untersuchungen über die Temperaturkoeffizienten der freien molekularen Oberflächenenergie von Flüssigkeiten in dem Temperaturgebiet von —80 bis +1650°.* XIII. *Die Oberflächenenergie von stellungsisomeren Benzolderivaten.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **23**. 611; C. **1915**. II. 1233.) Vff. untersuchten die Oberflächenenergie von *o-, m- und p-Dinitrobenzol; m- u. p-Fluornitrobenzol; o-, m- u. p-Chlornitrobenzol; m- und p-Dichlorbenzol; 1,2-Dichlor- und 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol; 1,3- und 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol; o-, m- und p-Bromnitrobenzol; o- und m-Jodnitrobenzol; o- und p-Nitrotoluol; o-, m- und p-Nitrophenol; o- und p-Nitroanisol; o- und p-Kresol; o- und p-Chloranilin; m- und p-Nitroanilin; 3-Nitro- und 5-Nitro-o-toluidin; 3-Nitro-p-toluidin; Sylvestren, Terpinen.* Die stellungsisomeren Derivate besitzen im allgemeinen bei denselben Tempp. nicht die gleiche Oberflächenenergie. Die μ-t-Kurven liegen bei den durch Halogenatome oder Nitrogruppen substituierten aromatischen KW-stoffen sehr dicht beieinander. Die Kurven der substituierten Phenole weichen mehr voneinander ab. Diese Unterschiede werden bedeutend geringer, wenn die OH-Gruppen verestert sind. Die Abweichung zwischen o- und p-Nitroanisol ist z. B. viel kleiner, als für o- u. p-Nitrophenol. Dies beweist, daß im o-Nitrophenol das Gleichgewicht zwischen den Moll. mit n. Struktur und denjenigen mit der Struktur einer Pseudosäure in weit höherem Grade nach der Seite der Pseudosäure verschoben ist, als bei der p-Verb. Die beiden Anisole besitzen dagegen die gleiche Struktur. Sämtliche Verbb. zeigen aber einen ziemlich großen Unterschied in den Temperaturkoeffizienten $\frac{\delta \mu}{\delta t}$. Außer bei den Phenolen zeigen sich größere Unterschiede bei den substituierten aromatischen Basen und bei den isomeren Kresolen. Sowohl bei den Halogennitrobenzolen wie bei halogenierten Benzolen sind die μ-Werte bei derselben Temp. um so größer, je höher das At.-Gew. des Halogens. Eine allgemeine Regel für die μ-Werte der o-, m- u. p-Substitutionsprodd. läßt sich nicht aufstellen.

XIV. *Messungen an einer Anzahl aromatischer und heterocyclischer Verbindungen.* Es werden die Ergebnisse mitgeteilt über die Messungen der Oberflächenspannung folgender Verbb.: *1,2,4-Chlordinitrobenzol; p-Dibrombenzol; Jodbenzol; o-Bromtoluol; Phenol; 1,2,4-Dinitrophenol; 2,4,6-Trichlorphenol; p-Nitrophenetol; 2-Nitroresorcin; Veratrol; 4,5-Dinitroveratrol; Zimtsäureäthylester; Anisaldehyd; Benzophenon; 3,4, 2',4'-Tetrachlorbenzophenon; 2,4,2'4'-Tetrachlorbenzophenondichlorid; Monomethylanilin; Nitrosomethylanilin; Diisobutylanilin; Diphenylamin; Dibenzylamin; Azoxybenzol; α-Dihydrocampholensäure* und *-äthylester; α-Furfurol; Thiophen; Piperidin.* — Der Ersatz des Br im Brombenzol durch J hat eine Erhöhung von μ zur Folge.

Die μ-Werte werden erhöht durch Ersatz des H im Benzolkern durch CH_3, durch NO_2, Hlg. oder Azoxygruppen; im allgemeinen also durch Substitution von H durch aus stark elektronegativen Atomen zusammengesetzten Radikalen. Das gleiche tritt ein beim Ersatz von H durch aromatische KW-stoffradikale (z. B. Acetophenon und Benzophenon). Die μ-t-Kurve des Zimtsäureäthylesters liegt unter der des Methylesters; desgleichen die von Methylanilin unter der von Anilin. Dagegen wird der μ-Wert des Anilins bedeutend erhöht durch Ersatz des H der NH_2-Gruppe durch zwei Isobutylradikale. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **24**. 473—94. 18/10. 495—512. 18/10. 1915. Groningen. Anorg.-chem. Lab. d. Univ. Sep. v. Vff.) SCHÖNFELD.

Treat B. Johnson und **Edward F. Kohmann**, *Studien über nitrierte Proteine.* Teil 2. *Die Synthese des 3,5-Dinitrotyrosins.* (Teil 1: Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1863; C. **1915**. II. 1008.) Das von STÄDELER (LIEBIGS Ann. **116**. 82) beschriebene *Dinitrotyrosin* ist hergestellt und eingehend untersucht. Die Herst. der Dinitroverb. gelingt nicht nach den STÄDELERschen Angaben, es werden stets nur Mononitrotyrosin u. Oxalsäure erhalten. Die Herst. der Dinitroverb. gelingt leicht bei der Verwendung von HNO_3 (konz.) + H_2SO_4 (konz.). Die von STÄDELER angegebenen Eigenschaften stimmen mit denen der Vff. nicht immer überein. Zum Konstitutionsnachweis des Dinitrotyrosins wird dasselbe in das entsprechende *Thiohydantoin* (II.) umgewandelt, aus welchem das Hydantoin (III.) resultiert. Durch Reduktion erhält man das Hydrochlorid des Diaminohydantoins (IV.), aus welchem mittels der SANDMEYERschen Rk. das Dichlorhydantoin (V.) resultiert, welches mit dem Hydantoin des 3,5-Dichlortyrosins (WHEELER, JOHNSON, HOFFMANN, Journ. of Biol. Chem. **10**. 147; C. **1911**. II. 1682) identisch ist, woraus folgt, daß die vorliegende Dinitroverb. *3,5-Dinitrotyrosin* (I.) darstellt. Die Untersss. werden fortgesetzt, es sollen Polypeptidkombinationen des Mononitro- u. Dinitrotyrosins hergestellt werden.



Experimenteller Teil. *3,5-Dinitrotyrosin*, $C_9H_9O_7N_3 \cdot H_2O$ = (I.). In ein Gemisch von 22 g H_2SO_4 (konz.) u. 3 g HNO_3 (konz.) werden bei 10° 2 g Tyrosin gegeben. Zur Isolierung der Dinitroverb. wird die H_2SO_4 als $BaSO_4$ ausgefällt nach Entfernung des Nd. und des überschüssigen Ba wird mit NH_4OH neutralisiert und bei 60° in vacuo eingeengt. Durch Ausfällen mit W. resultiert das Ammoniumsalz, aus welchem mit HCl (verd.) die freie S. erhalten wird. Schön goldgelbe Platten, die 1 Mol. H_2O enthalten, durch Erhitzen auf 140—150° wandeln sich dieselben in ein ziegelrotes Salz um. Unter Schäumen tritt bei 220 bis 230° Zers. ein. Mit MILLONS Reagens gibt die Verb. keine Rk. Beim Erhitzen wird ein Salz der Zus. $C_9H_8O_7N_3 \cdot HgNO_3$ gebildet. Bei 170° tritt Zers., bei 18[illegible] Schäumen ein. Die Verb. soll später eingehend untersucht werden. — *Hydrochlorid des 3,5-Dinitrotyrosins*, $C_7H_9O_7N_3 \cdot HCl$, hellgelbe Platten, die sich unte[illegible]

Schäumen bei 230° zers. In W. l. mit verd. HCl ausfällbar. — *Ammoniumsalz*, $C_9H_8O_7N_3 \cdot NH_4$. Schöne rote Prismen, die sich über 230° zers. — Durch Einw. von wasserfreiem Ammoniumthiocyanat auf das Dinitrotyrosin in Essigsäureanhydrid erhält man das *Thiohydantoin des 3,5-Dinitrotyrosins*, $C_{10}H_8O_6N_4S$ = (II.). Zur Hydrolyse etwa vorhandenen 3-Acetylhydantoins wird mit HCl zur Trockene erhitzt. Aus 50%ig. Eg. Konglomerate kurzer Prismen vom F. 225—230° (unter Zers.). — Durch Entsulfurieren des Thiohydantoins wird das *4-(3,5-Dinitro-4-oxybenzyl)-hydantoin*, $C_{10}H_8O_7N_4$ = (III.), gebildet. Aus Eg. große, goldgelbe Blöcke, die sich bei 235° zersetzen. Unl. in W. — Durch Reduktion mit Zinn und HCl resultiert das Hydrochlorid des *4-(3,5-Diamino-4-oxybenzyl)-hydantoins* = (IV.). Mittels der SANDMEYERschen Rk. erhält man *4-(3,5-Dichlor-4-oxybenzyl)-hydantoin*, $C_{10}H_8O_3N_2Cl_2$ = (V.). Sll. in A., woraus rhomboedrische Krystalle vom F. 202 bis 203° resultieren. Gemische mit dem Hydantoin des 3,5-Dichlortyrosins (l. c.) ergeben keine Erniedrigung des F. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2164—70. September. [13/6.] 1915. New Haven. Conn. Sheffield. Chem. Lab. of YALE Univ.)
STEINHORST.

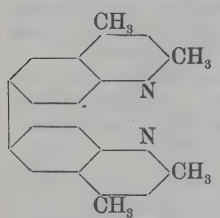
Treat B. Johnson, Arthur J. Hill und **Leon P. O'Hara**, *Studien über nitrierte Proteine.* Teil 3. *Die Umwandlung von Fibroin in Nitrofibroin (Fibroinxanthoproteinsäure).* (Teil 2 siehe vorst. Ref.). Als Material zu der Unters. dienten erstklassige Seiden der Firma CHENEY BROTHERS, South Manchester, Connecticut. Das Material wird durch 6-stünd. Kochen mit einer 1%ig. neutralen Rotölseifenlsg. (1 Pfund mit 15 l) gereinigt. Zur Nitrierung werden 20 g Seide mit 1000 ccm HNO_3 (D. 1,12) überschichtet. Die Ausbeute von nitrierter Seide beträgt nach 12 Stdn. bei Zimmertemp. 19,9608 g (wasserfrei); bei längerer Einwirkungsdauer fällt die Ausbeute, nach 72 Stunden beträgt dieselbe 17,2848 g, nach 240 Stunden 14,2402 g, nach 552 Stunden 12,0000 g. Der N-Gehalt beträgt stets 18%. Das Nitrierungsprod. besitzt eine helle goldgelbe Färbung, nach 72 Stdn. vertieft sich die

Reagens	Fibroin	Nitrofibroin
MILLONS Reagens	Rotfärbnng	keine Rotfärbung
$(NH_4)OH$, Alkalicarbonat u. 1% NaOH	unl.	unl.
Konz. NaOH	heiß l., mit W. ausfällbar	unl. in 10%ig. Lauge. Die Farbe geht von Gelb in Rot über, die Farbe wird durch Erwärmen verstärkt. Die Alkalilsg. wird orangerot und wird durch Ansäuern ohne Ausfällung entfärbt. Unl. in 50%ig. NaOH. Die Lsg. ist orangefarben. Die Färbung verschwindet beim Neutralisieren
Eg.	heiß l.	Unl.
Konz. HCl, HNO_3 u. H_2SO_4	l.	l.
Erwärmung	bei ca. 170° tritt Zers. ein: kein bestimmter Zersetzungspunkt	bei 240° beginnt Braunfärbung bei 300° ist die Verb. fast schwarz, kein bestimmter Zersetzungspunkt
SCHWEIZERs Reagens	heiß l.	unl.
Nickeloxyd in NH_4OH	heiß l.	unl.
Biuretrk.	positiv	Die Färbung kommt infolge der Orangefärbung der alkal. Lsg. nicht zur Entwicklung
50%ig. KOH	l. unter NH_3-Entw.	heiß unter geringer NH_3-Entw. l.

Färbung. Nach 240-stünd. Stehen ist das Nitroprod. tief goldgelb, pulverförmig, nicht krystallinisch. In seinem Verhalten ähnelt es dem Mosaikgold. *Fibroin* gibt mit MILLONS Reagens eine starke Rotfärbung, nach 12-stünd. HNO_3-Einw. ist die Rk. noch schwach rot, nach 24 Stdn. hellrot u. verschwindet dann ganz. Die sauren Filtrate geben keine Rotfärbung. Aus der obenstehenden Tabelle ist das Verhalten von Fibroin und *Nitrofibroin* gegen verschiedene Reagenzien ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2170—78. Septbr. [3/7.] 1915. New Haven, Conn. Sheffield. Chem. Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

Maxwell Adams, *Zusammensetzung von Holzterpentinöl.* Bericht über die Unters. von Terpentinöl aus verschiedenen amerikanischen Fichtenhölzern. 1. *Einblattfichte* (Pinus monophylla), $D.^{15}$ 0,9702, $n_D^{15} = 1{,}4771$, $\alpha_D^{20} = +21{,}15^0$. Das Öl war farblos und zeigte äußerst charakteristischen Geruch. Die exakte Unters. verschiedener, bei 15 mm Druck gewonnener Fraktionen ergab das Vorhandensein von d-α-Pinen, β-Pinen in geringen Mengen u. Cadinen. — 2. *Jeffreyfichte* (Pinus Jeffreyi). Nachgewiesen werden konnten mit Sicherheit 90—95% normales Heptan. — 3. *Gelbfichte* (Pinus ponderosa). Charakteristisch riechendes Öl, $D.^{15}$ 0,8626, $n_D = 1{,}4727$, $\alpha_D = -13{,}15^0$. Enthält α-Pinen, β-Pinen und Limonen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 957—60. Nov. [14/6.] 1915. Reno, Nevada. Chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Eustace Ebenezer Turner, *Untersuchungen über Ringbildung.* Teil I. *Die Kauflersche Formel für Diphenylderivate.* Auf Grund der KAUFLERschen Diphenylformel sollte man erwarten, daß analog dem o-Diphenylen (DOBBIE, FOX, GAUGE, Journ. Chem. Soc. London **99**. 683; C. **1911**. II. 23) bei Einw. von Na auf 4,4'-Dihalogendiphenyl p-Diphenylen entsteht, was jedoch nicht der Fall ist. Ebenso gelingt es nicht, aus 4,4'-Dinitrodiphenyl die inneren Azo- und Azoxyverbb. zu erhalten, was bei der 2,2'-Dinitroverb. möglich ist. Das Ausbleiben der Rk. zwischen Benzidin und Phenanthrenchinon haben CAIN und MICKLETHWAIT (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1437; C. **1914**. II. 629) damit erklärt, daß im Benzidin die beiden NH_2- weiter voneinander entfernt seien, als in einem o-Diamin; dann müßte Benzidin mit β-Diketonen leicht cyclische Derivate geben, tatsächlich reagiert aber jedes NH_2- des Benzidins mit einem Mol. Acetylaceton, und es ist nicht möglich, einen Ringschluß zu bewirken. — *Diacetylisopropylidenbenzidin*, $C_{22}H_{24}O_2N_2 = [\cdot C_6H_4 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3]_2$, aus Benzidin bei kurzem Erwärmen mit Acetylaceton, gelbliche oder braune Krystalle aus A., F. 198°, wl. in Bzl., A., Eg., ll. in h. Eg., sll. in Chlf.; gibt mit Br in Chlf. das *Tetrabromid*, $C_{22}H_{24}O_2N_2Br_4$, swl. —

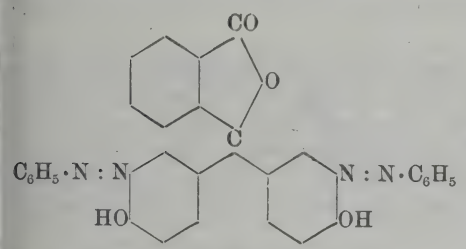


2,4,2',4'-Tetramethyl-6,6'-dichinolyl (s. nebenst. Formel), aus Diacetylisopropylidenbenzidin bei einstünd. Erwärmen mit konz. H_2SO_4, farblose Nadeln aus A., F. 235°; fluoresciert stark blau in H_2SO_4, blaugrün in HNO_3. — *Monoacetylisopropylidenbenzidin*, $C_{17}H_{18}ON_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus 1,84 g Benzidin in 10 ccm sd. Xylol beim langsamen Zutropfen von 1 g Acetylaceton gelbliche Krystalle aus A., F. 137°, wl. in k. A., Bzl., Ä., PAe., ll. in Eg., sll. in Chlf., Essigester; wird sehr leicht hydrolysiert; $(C_{17}H_{18}ON_2)_2H_2PtCl_6$, gelber, krystallinischer Nd.; Pikrat, $C_{17}H_{18}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus Chlf., wird in der Hitze dunkel ohne bestimmten F. fast unl. in Chlf., zl. in A. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1495—1500. Oktbr. [13/7.] 1915. London. Univ. GOLDSMITHS' College.) FRANZ.

F. Bodroux, *Methode zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe von der Form* $(C_6H_5)_2CH \cdot R$, *wo R einen aromatischen Kern bedeutet.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 318—20. 20/6. 1915. — C. **1915**. II. 1014.) DÜSTERBEHN.

Bernardo Oddo, *Über Benzolbisazophenolphthalein.* (IV. Mitteilung über Phthaleine.) (III. Mitteilung s. Gazz. chim. ital. **44**. I. 389; C. **1914**. II. 714.) Vf. bespricht nochmals (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 967; C. **1914**. I. 1657) seine Prioritätsansprüche auf das genannte Arbeitsgebiet gegenüber den Veröffentlichungen von SCHESTAKOW u. NOCKEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 331. 1903; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 197; C. **1914**. I. 885. 2169; II. 327), deren Ergebnisse er außerdem für falsch erklärt. Die verschiedenen aus Phenolphthalein u. Benzoldiazoniumchlorid entstehenden Prodd. liefern bei der Reduktion mit Phenylhydrazin das gewöhnliche Diaminophenolphthalein, das auch aus Dinitrophenolphthalein durch Reduktion entsteht und bisher als symmetrisch angesehen worden ist.

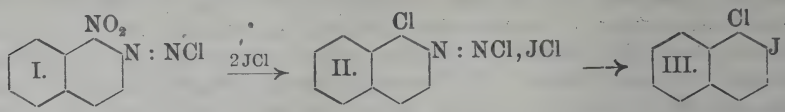
Experimenteller Teil. *Benzolbisazophenolphthalein*, $C_{32}H_{22}O_4N_4$, von nebenstehender Konstitution. Aus Phenolphthalein und Benzoldiazoniumchlorid (im Original steht irrtümlich Natriumnitrit. D. Ref.) in Ggw. von überschüssigem Alkali. (Als Nebenprod. entsteht ein roter Körper vom F. 208°.) Kanariengelbe Krystalle aus Bzl., F. 234—235°, l. in w. Bzl., unl. in PAe, wl. in A. und Lg., wl. in Alkalien. — *Diacetylverb.*, $C_{32}H_{20}O_4N_4(COCH_3)_2$. Orangegelbe Krystalle aus A., F. 204°. Liefert bei der Verseifung wieder das Benzolbisazophenolphthalein vom F. 234—235° zurück. Das von SCHESTAKOW und NOCKEN (l. c.) beschriebene Benzolbisazophenolphthalein vom F. 189—190° war nicht einheitlich, denn auch nach der von diesen Autoren gegebenen Vorschrift, sowie in schwach saurer Lsg. erhielt Vf. immer das Prod. vom F. 234—235°, das die Diacetylverb. vom F. 204° liefert. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 186—97. 18/9. [12/7.] 1915. Pavia. Inst. für allgemeine Chemie der Univ.) POSNER.



L. Mascarelli und **G. Martinelli**, *Untersuchungen über aromatische Substanzen mit mehrwertigem Jod.* (10. Mitteilung.) *Über einige besondere Verbindungen, die durch die Sandmeyersche Reaktion aus Naphthalinderivaten erhalten werden.* (9. Mitteilung s. Gazz. chim. ital. **44**. I. 556; C. **1914**. II. 1050.) Die Vff. haben versucht, die schon bekannte Überführung von *α-Nitro-β-naphthylamin* in *α-Nitro-β-jodnaphthalin* in salzsaurer, anstatt in schwefelsaurer Lsg. auszuführen. Hierbei entstand aber nicht das gewünschte Prod., sondern zwei andere Verbb. Die eine in den üblichen organischen Lösungsmitteln l. Substanz ist offenbar *α-Chlor-β-jodnaphthalin*, die andere, die in Ä. und W. unl. ist, scheint eine *Chlorjodverb. des α-Chlornaphthalin-β-diazoniumchlorids* zu sein. Die Umwandlung ist wohl der Einw. von Chlorjod zuzuschreiben. Das Chlorjod entsteht wahrscheinlich dadurch, daß das normal gebildete Diazoniumchlorid zunächst mit freiem Jod ein Perjodid liefert, das dann in das Jodnaphthalin, Stickstoff und Chlorjod zerfällt. Letzteres bewirkt die Verdrängung der Nitrogruppe durch Chlor und bildet mit dem entstandenen *α*-Chlornaphthalin-*β*-diazoniumchlorid die beständige Chlorjodverb. Soweit das vorhandene Chlorjod hierzu nicht ausreicht, zerfällt das *α*-Chlornaphthalin-*β*-diazoniumchlorid unter B. von Chlorjodnaphthalin. In der Tat entsteht die erwähnte Chlorjodverb. II. auch direkt bei der Einw. von Chlorjod auf *α*-Nitronaphthalin-*β*-diazoniumchlorid.

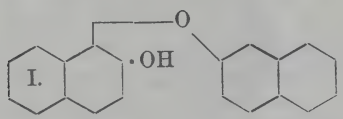
α-Nitro-β-naphthylamin liefert bei der Diazotierung in salzsaurer Lsg. u. Umsetzung mit Jodkalium nebeneinander folgende beiden Verbb.: *Chlorjodverb. des α-Chlornaphthalin-β-diazoniumchlorids*, $C_{10}H_6N_2Cl_3J$ (II.). Goldgelbe Schuppen aus

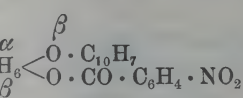
Salzsäure, F. 146—147° unter Zers., unl. in Ä. und W., l. in Salzsäure, Kochsalzlsg. und A. Zers. sich beim Erhitzen mit W. unter Gasentw. und Abspaltung von Jod. — *α-Chlor-β-jodnaphthalin*, $C_{10}H_6ClJ$ (III.). Weiße Prismen aus A., F. 83 bis



84°, ll. in Ä. Die vorher beschriebene Chlorjodverb. entsteht auch aus *α*-Nitro-*β*-naphthylamin durch Diazotierung und Umsetzung mit einer Lsg. von Chlorjod. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 200—7. 18/9. [8/7.] 1915. Cagliari. Pharmazeut. Chem. Lab. der Univ.) POSNER.

O. Hinsberg, *Über β-Dinaphthol und β-Oxy-α,β-naphthyläther*. Die bei der Behandlung von Dehydro-*β*-naphtholsulfon mit Zn und HCl in Eg. (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **91**. 307; C. **1915**. II. 191) entstehende Verb. $C_{20}H_{14}O_2$ vom F. 197° ist kein *β*-Dinaphthol, sondern enthält eine Hydroxylgruppe u. das zweite Sauerstoffatom ätherartig gebunden. Sie ist demnach als ein *β-Oxy-α,β-naphthyläther* (vgl. Formel I.) anzusehen. Eine die Formel beweisende, vom *α*-Brom-*β*-naphthol





ausgehende Synthese wurde versucht, ist aber nicht geglückt. Diese Formulierung ist jedoch durch die Art der Bildung und die Eigenschaften der Verb. genügend gestützt. — *β-Oxy-α,β-naphthyläther*, $C_{20}H_{14}O_2$, gibt mit Phenylhydrazin u. Hydroxylamin keine Rk.; in alkal. Lsg. entsteht auf Zusatz von Ferricyankalium gelbe Fällung. — Die entsprechende *Acetylverb.* mit dem vorher angegebenen F. 113° schmilzt etwas höher bei 115° und scheint eine *Monoacetylverbindung* zu sein, die wechselnde Mengen von Lösungsmittel zurückhält. — Das *m-Nitrobenzolsulfonylderivat*, $C_{20}H_{13}O \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gewonnen durch Schütteln einer auf 40° erwärmten Lsg. des Äthers in überschüssiger NaOH mit m-Nitrobenzolsulfochlorid, Nadeln vom F. 139° aus CH_3OH mit wenig Chlf.; ll. in Chlf., wl. in A. — Das *p-Nitrobenzoylderivat* (vgl. Formel II.), analog dem vorhergehenden Derivat bei 80° gewonnen, hellgelbe Nadeln vom F. 154° aus Eg.; ll. in h. Eg., wl. in A. — *β,β₁-Dinaphthol*, mit dem F. 216°, läßt sich aus *α*-Brom-*β*-naphthol sowohl durch Verreiben mit Cu-Pulver bei 230°, als auch durch Einw. von *β*-Naphthol in einer Auflösung von Na in CH_3OH durch Erwärmen auf dem Wasserbade herstellen; mit konz. H_2SO_4 tritt beim Erwärmen Violettfärbung ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2092—95. 11/12. [27/11.] 1915. Freiburg i. Br.) PFLÜCKE.

Mario Betti und **Amos Becciolini**, *Über die Konfiguration der beiden Oxime des α-Naphthylphenylketons*. BETTI und POCCIANTI haben kürzlich (Gazz. chim ital. **45**. I. 372; C. **1915**. II. 612) aus dem *α-Naphthylphenylketon* zwei isomere Oxime erhalten können, von denen das eine (F. 127°) beim Erwärmen in saurer Lsg. oder mit der Zeit auch bei gewöhnlicher Temp. in das andere (F. 161°) über geht, während die umgekehrte Umwandlung nicht zu erreichen war, und welche beide bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN das dem Oxim vom F. 161 entsprechende Benzoylderivat liefern. In der vorliegenden Arbeit konnten die Vf nachweisen, daß es sich um zwei stereoisomere Oxime handelt, und konnten durch

I. $C_{10}H_7 \cdot \overset{\overset{\|}{N}\cdot OH}{C} \cdot C_6H_5$ II. $C_{10}H_7 \cdot \overset{\overset{\|}{N}\cdot OH}{C} \cdot C_6H_5$

die BECKMANNsche Umwandlung ihre Konfiguration feststellen. Das labile Oxim vom F. 127° liefert hierbei *Benzoyl-α-naphthylamin* und hat demnach die Konfiguration I. Das stabile Oxim vom F. 161° liefert *α-Naphthoesäureanilid* und entspricht demnach der Formel II.

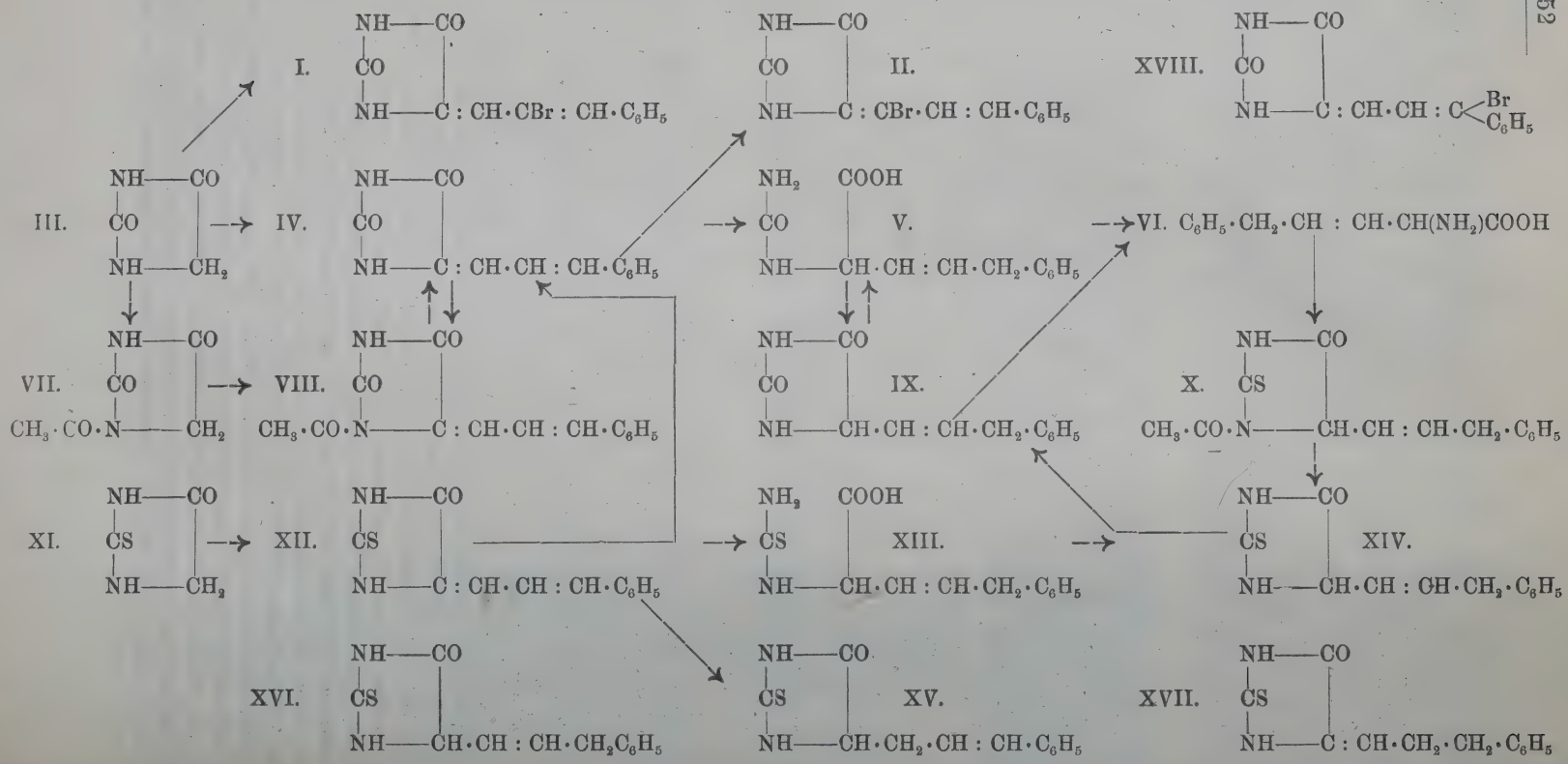
Experimenteller Teil. *α-Naphthylphenylketoxim vom F. 127°* (I.) liefert mit Phosphorpentachlorid in Ä. *Benzoyl-α-naphthylamin*, $C_{17}H_{13}ON$. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 159—160°. — *α-Naphthylphenylketoxim vom F. 161°* (II.) liefert in gleicher Weise *α-Naphthoesäureanilid*, $C_{17}H_{13}ON$. Farblose, prismatische Nadeln aus A., F. 160°. Entsteht auch aus α-Naphthoesäure mit Thionylchlorid und Anilin. — *α-Naphthoesäurechlorid*, Kp. ca. 295°. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 219—24. 18/9. [18/6.] 1915. Siena. Pharmazeut.-chem. u. Toxikolog. Lab. d. Univ.)

POSNER.

Em. Bourquelot und **A. Aubry**, *Biochemische Synthese des α-Monoglucosids des gewöhnlichen Propylenglykols mit Hilfe der α-Glucosidase.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **160**. 214; C. **1915**. II. 898.) Es wurde zunächst festgestellt, daß die synthetisierende Wrkg. der α-Glucosidase anfangs der Regel gemäß proportional der zugesetzten Glykolmenge steigt, daß sie aber rasch abnimmt, sobald die Menge an Isopropylenglykol 40 g pro 100 ccm Fl. übersteigt, und daß das Enzym bei einem 50 g übersteigenden Gehalt an Isopropylenglykol anscheinend völlig zerstört wird. Es wurde dementsprechend eine Lsg. von 93 g wasserfreier Glucose in 150 ccm W. mit 248 g Isopropylenglykol, 195 g einer wss. Maceration von untergäriger Bierhefe und W. ad 668 ccm 127 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen, wobei nach 72 Tagen von neuem etwas Enzym zugesetzt wurde. Es trat während dieser Zeit eine Erhöhung des Drehungsvermögens um mindestens 8° 18′ ein. Das Reaktionsprod. war nicht in krystallinischer Form zu erhalten. Es scheint aus einem Gemisch von zwei Monoglucosiden zu bestehen, von denen das eine das $[\alpha]_D = +139°\,7$, das andere ein solches von $+134°\,7$ besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 364—67. [20/9.* 1915.].)

DÜSTERBEHN.

Treat B. Johnson und **Richard Wrenshall**, *Untersuchungen über Hydantoine.* Teil XXXIII. *Die Kondensation von Zimtaldehyd mit Hydantoinen.* (Teil XXXII. s. Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1856; C. **1915**. II. 1007.) Die Methode von ERLENMEYER der Synthese von α-Aminosäuren hat zur Herst. von Aminosäuren, die eine aromatische Gruppe enthalten, weitgehende Verwendung gefunden. Die Verwendung der Methode bei Kondensationen mit aliphatischen Aldehyden ist zuerst bei der Synthese von *Leucin* durch ERLENMEYER und KUNLIN (LIEBIGS Ann. **316**. 145; C. **1901**. II. 31) benutzt worden. WHEELER und BRANTLECHT Amer. Chem. Journ. **45**. 446; C. **1911**. II. 537) haben zuerst die Kondensation von Zimtaldehyd mit 1-Phenyl-2-thiohydantoin ausgeführt. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Kondensation von Hydantoin und 2-Thiohydantoin mit Zimtaldehyd, wobei *4-Cinnamalhydantoin* (IV.) und *4-Cinnamalthiohydantoin* (XII.) gebildet werden. Verss., Stereoisomere dieser Verbb. zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. Beide Hydantoine lassen sich in alkal. Lsg. leicht zur *γ-Phenylpropenylhydantoinsäure* (V.), bezw. zur *γ-Phenylpropenylthiohydantoinsäure* (XIII.) reduzieren, woraus durch Behandlung mit HCl leicht *4-(γ-Phenylpropenyl)hydantoin* (IX.) und *2-Thio-4-(phenylpropenyl)hydantoin* (XIV.) gebildet werden. Letzteres Thiohydantoin gibt durch Entsulfurieren das Hydantoin (IX.). γ-Phenylpropenylhydantoinsäure wird mit $Ba(OH)_2$ in *α-Amino-δ-phenylpentensäure* (VI.) umgewandelt, woraus durch Einw. von Ammoniumthiocyanat das *Acylthiohydantoin* (X.) gebildet wird. Bei der Reduktion des 4-Cinnamalthiohydantoins mit Zinkstaub in Eg. resultiert ein Hydantoin, dessen Konstitution noch nicht einwandfrei festgestellt ist. — 4-Cin-


I.
II.
XVIII.
III.
IV.
V.
VI. C6H5·CH2·CH : CH·CH(NH2)COOH
VII.
VIII.
IX.
X.
XI.
XII.
XIII.
XIV.
XVI.
XV.
XVII.

namalhydantoin ergibt mit Essigsäureanhydrid das *Acetylhydantoin* (VIII.), die gleiche Verb. resultiert durch Kondensation von *3-Acetylhydantoin* (VII.) mit Zimtaldehyd. Mit Brom resultiert aus 4-Cinnamalhydantoin *4-(α-Bromcinnamal)hydantoin* (II.), aus Hydantoin und Bromzimtaldehyd resultiert *4-(β-Bromcinnamal)hydantoin* (I.). Die B. der Bromverb. (XVIII.) ist wenig wahrscheinlich.

Experimenteller Teil. *4-Cinnamalhydantoin*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$ = (IV.). B. aus 10 g Hydantoin (III.), 14 g Zimtaldehyd, 50 g Na-Acetat (geschmolzen) und 50 g Eg. durch 6-stdg. Erwärmen auf 130—140°. Aus h. Eg. Büschel kanariengelber Prismen, F. 272—273° (unter Zers.). Aus A. dicke Prismen oder lange, schlanke Prismen, abhängig von der Konzentration und der Krystallisationstemp. Die Verb. ist unl. in W. und swl. in Ä. — *γ-Phenylpropenylhydantoinsäure*, $C_{12}H_{14}O_3N_2$ = (V.). [Bei dieser und den folgenden 4 empirischen Formeln der Hydantoinverbb. ist im Original bei Mitteilung der Analysenergebnisse (nur N-Best.) eine um 2 H-Atome reichere Summenformel angegeben worden. Der Ref.] B. durch Reduktion des vorstehenden Hydantoins mit 3%ig. Natriumamalgam in verd. KOH bei ca. 60°, ll. in h. W. und A. Aus h. W. farblose, diamantförmige Platten, F. 142—161° unter Zers. — Durch Behandeln der Hydantoinsäure mit $Ba(OH)_2$ (50 g in 200 ccm W.) für 50 Stdn. resultiert die *α-Amino-δ-phenylpentensäure*, $C_{11}H_{13}O_2N$ = (VI.). Aus h. W. lange, farblose Nadeln vom F. 247—248° (unter geringer Zers.), sll. in A., 1 : 100 in h. W. l. — Durch einstündiges Erwärmen der Hydantoinsäure mit 25%ig. HCl wird *4-γ-(Phenylpropenyl)hydantoin*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = (IX.), gebildet. Aus A. lange Nadeln vom F. 160—161°. — Durch Erwärmen von 2 g der obigen α-Aminosäure mit 2 g trockenem Ammoniumthiocyanat in 10 ccm Essigsäureanhydrid für 1 Stde. auf 100° resultiert *2-Thio-3-acetyl-4-(γ-phenylpropenyl)hydantoin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ = (X.). Aus 80%ig. A. orangefarbene Platten vom F. 97—98°, wl. in W., l. in A. und Ä. — *2-Thio-4-(γ-phenylpropenyl)hydantoin*, $C_{12}H_{12}ON_2S$ = (XIV.). B. durch viermaliges Eindampfen der vorstehenden Acetylverb. mit konz. HCl auf dem Dampfbade. Unl. in W., sll. in A. Aus 60%ig. A. cremefarbene Platten, nach mehrfachem Umkrystallisieren Nadeln oder verzerrte Prismen vom F. 126—127°. Durch Entsulfurieren resultiert das *4-(γ-Phenylpropenyl)hydantoin* (IX.) vom F. 160°.

2-Thio-4-cinnamalhydantoin, $C_{12}H_{10}ON_2S$ = (XII.). B. 8 g 2-Thiohydantoin nach Johnson, Nicolet, Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1973; C. **1912**. I. 1104, hergestellt) werden mit 8,5 g Zimtaldehyd, 40 g geschmolzenem Na-Acetat und 30 ccm Eg. 2 Stdn. auf 130° erwärmt. Aus Eg. mit 1 Mol. Eg. krystallisierend in Form gelber, langer, schlanker Nadeln, die eisessigfreie Form, die zum Teil ebenfalls gebildet wird, bildet rote, prismatische Säulen, die zuerst ausfallen. Durch Erwärmen auf 145° wird Eg. abgespalten. F. der eisessigfreien Form 262 bis 263°. — Durch Reduktion mit Na-Amalgam in 10%ig. NaOH bei ca. 60° resultiert *γ-Phenylpropenylthiohydantoinsäure*, $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ = (XIII.). Die Hydantoinsäure krystallisiert nicht. Durch Behandlung mit konz. HCl resultiert *2-Thio-4-γ-phenylpropenyl)hydantoin* (XIV.) vom F. 127° (aus 50%ig. A.). — Durch Reduktion der 2-Thio-4-cinnamalverb. mit Zinkstaub in Eg. resultiert wahrscheinlich *2-Thio-4-(γ-phenylallyl)hydantoin* (?), $C_{12}H_{12}ON_2S$ = (XV.). Es wird das vorstehende Thiohydantoin (XIV.) nicht gebildet. Ob wirklich die angenommene Konstitution (XV.) richtig ist oder eventuell (XVI.), bezw. (XVII.), sollen spätere Verss. erweisen. Die Verb. ist aus Eg. in Form eines lachsfarbenen, dicken Nd. erhalten, F. 175—190°. — 2-Thio-4-cinnamalhydantoin gibt beim Entsulfurieren 4-Cinnamalhydantoin vom F. 272—273°. — *4-(α-Bromcinnamal)hydantoin*, $C_{12}H_9O_2N_2Br$ = (II.). B. durch Bromieren von 4-Cinnamalhydantoin in Eg. Aus Eg. gelbe Nadeln vom F. 290 bis 295° (unter Zers.), unl. in W., wl. in A. — *4-(β-Bromcinnamal)hydantoin*, $C_{12}H_9O_2N_2Br$ = (I.). B. durch Kondensation von Bromzimtaldehyd, $C_6H_5CH : CBrCHO$

(ZINCKE, HAGEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 1814) mit Hydantoin. Aus Eg. Büschel gelber Nadeln vom F. 226—227° (unter Zers.). Die Verb. ist sehr unstabil. — *3-Acetyl-4-cinnamalhydantoin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$ = (VIII.). B. durch Acetylieren des 4-Cinnamalhydantoins. Aus Eg. gelbe Prismen vom F. 241—242°, wl. in Eg., leicht hydrolysierbar. Die gleiche Verb. resultiert durch Kondensation von *3-Acetylhydantoin* (SIEMONSEN, LIEBIGS Ann. **333**. 111; C. **1904**. II. 892) (VII.) mit Zimtaldehyd. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2133—44. September [28/6.] 1915. New Haven, Conn. Sheffield Chem. Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

W. Adriani, *Das Verhalten des Xanthydrols gegen einige Amide und Amine.* *Xanthydrol* wurde, mit einigen Abänderungen, nach MEYER u. SAUL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1276) dargestellt: eine Lsg. von Xanthon in alkoh. NaOH wird portionsweise mit Zinkstaub versetzt; l. in H_2SO_4 mit grüner Fluorescenz. — *Monoxanthylmethylharnstoff*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (II.), erhalten durch Einw. von Xanthydrol in A. auf Methylharnstoff in Essigsäure; farblose Krystalle, F. (ca. 230°) ändert sich etwas mit der Art des Erhitzens. Diese Erscheinung zeigen sämtliche Verbb., welche eine an N gebundene Xanthylgruppe enthalten. — *Monoxanthylphenylharnstoff*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, B. analog; F. ca. 225°. — *Monoxanthyl-o-tolylharnstoff*, $C_{21}H_{18}O_2N_2$, B. analog aus Xanthydrol in A. u. o-Tolylharnstoff in Essigsäure; F. ca. 228°. — Aus p-Tolylharnstoff u. Xanthydrol bildet sich *Monoxanthyl-p-tolylharnstoff*. — In ähnlicher Weise wurde *Monoxanthyl-β-naphthylharnstoff*, $C_{24}H_{18}O_2N_2$, erhalten; Krystalle aus Py. — *Monoxanthyldiphenylharnstoff*, $C_{26}H_{20}O_2N_2$, erhalten durch Einw. von Xanthydrol in A. auf a. Diphenylharnstoff in h. Essigsäure; Krystalle (aus A.); F. 179—180° (bei 183° scheiden sich von neuem Krystalle ab). — Mit s. Diphenylharnstoff bildet sich kein Xanthylderivat. — *Monoxanthyldimethylharnstoff*, B. analog aus Xanthydrol u. a. Dimethylharnstoff; Krystalle, F. 225°. — s. Dimethylharnstoff reagiert nicht mit Xanthydrol. — *Dixanthylanilin*, $C_{32}H_{23}O_2N$, erhalten durch Zugabe von Essigsäure zur Lsg. von 3,72 g Anilin und 7,92 g Xanthydrol in A.; es bilden sich nacheinander farblose u. hellbraune Krystalle; die farblosen Krystalle werden aus Bzl. umkrystallisiert. — *Monoxanthylanilin*, B. analog aus Xanthydrol u. Anilinchlorhydrat in A. u. Essigsäure; die abgeschiedenen Krystalle wurden mit A. und etwas NH_3 gekocht; farblose Krystalle, F. 185,5—187°. Die Verb. bildet sich ferner beim Versetzen der alkoh. Lsg. von Xanthydrol und Anilin mit viel Essigsäure, Neutralisation (nach einigen Tagen) mit Sodalsg. und Umkrystallisieren des Nd. aus A. Dixanthylanilin bildet sich unter diesen Bedingungen nicht. — *Dixanthyl-o-toluidin*, $C_{33}H_{25}O_2N$, erhalten durch Behandeln der Lsg. von 2,14 g o-Toluidin und 3,96 g Xanthydrol in 50 ccm A. mit wenig Essigsäure; Krystalle aus Py. — *Dixanthyl-m-toluidin*, B. analog. — *Dixanthyl-p-toluidin*, erhalten durch Einw. von Xanthydrol in A. auf p-Toluidin in Essigsäure; Krystalle aus Bzl. + A. — *Dixanthylxylidin*, $C_{34}H_{27}O_2N$, B. aus 1,3,4-Xylidin und Xanthydrol in A. mit wenig Essigsäure; Krystalle aus Py + A. — Aus 1,3,2-Xylidin und Xanthydrol bildet sich *Monoxanthylxylidin*, $C_{21}H_{19}ON$; Nadeln; zll. in h. A.; F. 170,5°. — *Monoxanthyl-o-nitranilin*, erhalten durch Behandeln der alkoh. Lsg. von Xanthydrol u. o-Nitranilin mit wenig Essigsäure; Krystalle aus Py. — Nach derselben Methode wurde *Monoxanthyl-m-nitranilin* u. *Monoxanthyl-p-nitranilin* (gelbe Krystalle) dargestellt. — Pikramid u. 2,4,1-Dinitranilin liefern kein Xanthylderivat. — *Dixanthylmethylanilin*, $C_{33}H_{25}O_2N$, erhalten durch Zugabe von Essigsäure zu Xanthydrol u. Methylanilin in A. — Aus Dimethylanilin u. Xanthydrol bildet sich *Monoxanthyldimethylanilin;* seidenglänzende Nadeln aus Bzl. + A. — *Monoxanthyldiphenylamin* $C_{25}H_{19}ON$, B. analog mit Diphenylamin; schwach rosa gefärbte Krystalle. — Aus Acetanilid und Xanthydrol in A. wird mittels Essigsäure *Monoxanthylanilin* abgeschieden. — *Dixanthyl-α-naphthylamin*, $C_{36}H_{25}O_2N$, B. analog mit α-Naphthyl

amin; Krystalle aus Py + A. — *Dixanthyl-β-naphthylamin*, B. analog aus β-Naphthylamin u. Xanthydrol in A. — Aus Xanthydrol u. Benzamid bildet sich *Monoxanthylbenzamid*; Nadeln, F. 218°. — *Monoxanthylmethylnitramin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, erhalten durch Zugabe von Essigsäure zur alkoh. Lsg. von Methylnitramin u. Xanthydrol; Krystalle, F. 117,5°. — Die beschriebenen Xanthylharnstoffe werden durch k. HCl gelb gefärbt. Die Verbb., welche diese Rk. nicht zeigen, besitzen keine an N gebundene Xanthylgruppe.

I. $O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$

II. $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$

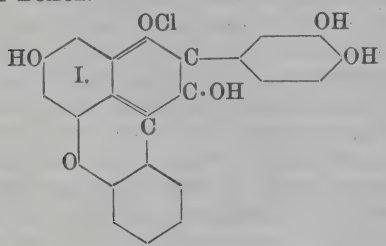
III. $O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH\cdot N\cdot R_2$

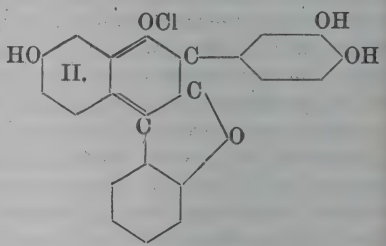
Bei Einw. von eiskalter HCl auf *Dixanthylanilin* (I.) bildet sich ein *Monoxanthylanilin*; letzteres wird durch HCl nicht gelb gefärbt und hat die Zus. eines Aminophenylxanthans. Folgende Verbb. werden durch HCl nicht gelb gefärbt: Monoxanthylxylidin, Monoxanthyldiphenylamin u. Dixanthyl-α-naphthylamin. Monoxanthylxylidin hat die Zus. eines Aminoxylylxanthans; Xanthyldiphenylamin die eines Phenylaminophenylxanthans. Im Dixanthyl-α-naphthylamin sind beide Xanthylgruppen an C gebunden. — Mit Ausnahme von Monoxanthylanilin, Monoxanthylxylidin, Xanthyldimethylanilin, Xanthyldiphenylamin u. Dixanthyl-α-naphthylamin sind die Xanthylderivate in H_2SO_4 mit grüner Fluorescenz l. Die Verbb., welche diese Rk. nicht zeigen, verhalten sich gegenüber H_2SO_4 derart, daß letztere zunächst farblos bleibt, dann mit grüner Farbe fluoresciert und zuletzt eine braune oder rote Farbe annimmt. Aus der Unters. ergeben sich folgende Schlüsse: Im allgemeinen wird nur ein H-Atom der NH_2-Gruppe durch die Xanthylgruppe ersetzt. Nur in seltenen Fällen reagiert NH mit Xanthydrol. In den Verbb., welche mit Xanthydrol reagieren, ist die NH_2-Gruppe an folgende Reste gebunden: OH, $COCH_3$, $COCH_2R$, COOR, $CONH_2$, CONHR, $CONRR_1$, C_6H_5, $CH_3C_6H_4$, C_6H_5CO, $C_{10}H_7$ (β-Naphthyl). Zu den Anilin-derivaten, welche eine Substitution im Benzolkern durch die Xanthylgruppe ermöglichen, gehören Anilin, Toluidin, Xylidin u. Naphthylamin. Die Substitution am N-Atom des Anilins durch CH_3 stört nicht die Rk. Enthält aber der Substituent eine Acylgruppe, so findet keine Substitution im Benzolkern statt. Für die Xanthylderivate ergibt sich im allgemeinen die Formel III. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 180—210. [14/10. 1915.] Leyden. Organ.-chem. Lab d. Univ.)

SCHÖNFELD.

Edwin Roy Watson, Kumud Behari Sen und **Vishnu ram Medhi**, *Umwandlung der natürlichen Flavonfarbstoffe in Pyranolfarbstoffe. 3,5,7-Triäthoxy-2-m,p-diäthoxyphenyl-4-äthylbenzopyranol*, $C_{27}H_{36}O_7$, aus dem früher (Journ. Chem. Soc. London **105**. 389; C. **1914**. I. 1431) irrtümlich als Benzopyrananhydrohydrojodid bezeichneten 3,5,7-Triäthoxy-2-m,p-diäthoxyphenyl-4-äthylbenzopyranolanhydrohydrojodid (entsprechend sind die übrigen dort gebrauchten Namen zu ändern!) in A. u. konz. wss. NH_3, farbloses, zähes Öl; HCl färbt die alkoholische Lsg. sofort rot; $(C_{27}H_{35}O_6)_2PtCl_6$, rote Nadeln mit $2H_2O$ aus A., F. 197°. — *3,5,7-Trioxy-2-m,p-dioxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrochloridtriäthyläther*, $C_{23}H_{29}O_7Cl$, aus gleichen Teilen $AlCl_3$ u. 3,5,7-Triäthoxy-2-m,p-diäthoxyphenyl-4-äthylbenzopyranolanhydrohydrojodid bei 160° in 1 Stde., fast schwarzes Pulver aus A. durch konz. HCl gefällt; die Lsg. in verd. HCl ist rot; ist im Gegensatz zur völlig entäthylierten Verb. ein sehr echter Farbstoff, der gebeizte Wolle in roten bis blauen Tönen färbt; Natriumacetat fällt aus saurer Lsg. des Salzes die violette, amorphe Base; beim Erhitzen des Pentaäthylanhydrohydrojodids mit 33%ig. H_2SO_4 auf 140° entsteht anscheinend derselbe Farbstoff. Als Nebenprod. der Einw. des $AlCl_3$ entsteht *3,5,7-Trioxy-2-m,p-dioxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrochlorid-*

tetraäthyläther; $(C_{25}H_{31}O_6)_2 \cdot PtCl_6$, rote Prismen mit $1H_2O$ aus A., F. 170—176° (Zers.). — *3,5,7-Trioxy-2-m,p-dioxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrojodid-trimethyläther*, $C_{20}H_{21}O_6J$, aus *Quercetintrimethyläther* und C_2H_5MgJ in Ä., rote Nadeln mit $1H_2O$ aus A., F. 163—165°; besitzt geringe Färbekraft, färbt auf allen Beizen terracottafarbig. — *3,5,7-Triäthoxy-4-phenyl-2-m,p-diäthoxyphenyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrochlorid*, aus *Quercetinpentaäthyläther* und C_6H_5MgBr; man behandelt das Prod. in A. mit konz. HCl; hellrote Nadeln, wurde nicht rein erhalten; gibt beim Kochen mit HJ *3,5,7-Trioxy-4-phenyl-2-m,p-dioxyphenyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrojodid*, dunkelrote Prismen; war unrein, sehr unbeständig; die amorphe Base ist violett. — *3,5,7-Triäthoxy-4-o-methoxyphenyl-2-m,p-diäthoxyphenyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrochlorid*, $C_{32}H_{37}O_7Cl \cdot HCl$, aus Quercetinpentaäthyläther und o-Methoxyphenylmagnesiumbromid in Ä.; man löst die mit NH_3 freigemachte Base in A. u. fällt mit konz. HCl; rote Krystalle mit $1H_2O$ aus A. + Ä.; $C_{32}H_{37}O_7Cl \cdot HFeCl_4$, rote Nadeln aus Eg., F. 190°; das Hydrochlorid liefert bei 2 × 6-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 150—180° *Verb.* $C_{21}H_{13}O_6Cl$ (I. oder II.), dunkelrote, blauglänzende Nadeln; sehr beständig u. gibt sehr echte, grüne bis blaue Färbungen auf Beizen.





Morinpentaäthyläther, $C_{25}H_{30}O_7$, farblose Krystalle aus A., F. 112—114°, gibt mit CH_3MgJ oder C_2H_5MgJ keine krystallisierten Prodd. — *3,5,7-Trimethoxy-2-o,p-dimethoxyphenyl-4-methyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrojodid*, $C_{21}H_{23}O_6 \cdot J$, aus *Morinpentaäthyläther* und CH_3MgJ in wenig Ä., gelbe Nadeln aus A., gibt beim Kochen mit HJ *3,5,7-Trioxy-2-o,p-dioxyphenyl-4-methyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrojodid*, Krystalle, die alkal. Lsg. ist rot, färbt rot bis braun. — *5,7-Diäthoxy-2-m,p-diäthoxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrojodid*, $C_{25}H_{31}O_5 \cdot J$, aus *Luteolintetraäthyläther* u. C_2H_5MgJ, orange Nadeln aus A., F. 169—172°; die freie Base bildet farblose Nadeln aus A., F. 116—117°. — *5,7-Dioxy-2-m,p-dioxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrojodid*, $C_{17}H_{15}O_5 \cdot J, H_2O$, aus dem Tetraäthyläther beim Erhitzen mit HJ, sehr beständiger Farbstoff; die alkal. Lsg. ist violett, färbt auf Alaun malvenfarbig, auf Cr und Fe blauschwarz, auf Sn rotbraun. — *5,7-Diäthoxy-2-p-äthoxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrojodid*, $C_{23}H_{27}O_4 \cdot J$ aus *Apigenintrimethyläther* und C_2H_5MgJ in Ä., orange Rhomben aus A., F. 17[illegible] bis 180°; $(C_{23}H_{27}O_4)_2 \cdot PtCl_6$, hellroter Nd. mit $2H_2O$; das Jodid gibt beim Erhitzen mit HJ *5,7-Dioxy-2-p-oxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhydrohydrojodid* $C_{17}H_{15}O_4 \cdot J$, Nadeln mit $1H_2O$, die alkal. Lsg. ist rot, färbt auf Beizen orange bis braunorange. — Die *Absorptionsspektren* dieser Farbstoffe zeigen ein Band im sichtbaren Teile; durch Vermehrung der Auxochrome wird das Band zum Rot hin verschoben. Die Bänder der Salze sind enger, als die der freien Basen u. liegen mehr zum Violett hin. Die Absorption der Äther unterscheidet sich nur sehr wenig von der der Oxyverbb. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1477—89. Oktbr. [28/8.] 1915. Dacca, Eastern Bengal. Dacca College. Chem. Lab.) FRANZ.

Richard Wolffenstein und **Frank Hartwich**, *Die Friedel-Craftssche Ketonsynthese in der Pyridinreihe.* Es wurde die Anwendbarkeit der FRIEDEL-CRAFTS

schen Ketonsynthese bei Pyridinverbb. untersucht. Es gelang nicht, Acetylchlorid, bzw. Benzoylchlorid bei Ggw. von Aluminiumchlorid mit Pyridin, Chinolin, Isochinolin, *2,3,4*-Trichlorchinolin, *8*-Oxychinolin, *5,7*-Dichlor-*8*-oxychinolin zu Pyridyl-, bzw. Chinolylketonen zu vereinigen. Dagegen wurde die Darst. der gewünschten Pyridylketone durch *Einw. von aromatischen KW-stoffen auf Pyridincarbonsäurechloride* erreicht; für das Zustandekommen der Rk. ist bei den Monocarbonsäurechloriden die *Ggw. von Thionylchlorid erforderlich.* Die verminderte Reaktionsfähigkeit der Pyridinmonocarbonsäurechloride rührt im allgemeinen offenbar davon her, daß sie weniger aktiv sind als die Chloride der Fett- u. aromatischen Reihe. Bei dieser Gelegenheit wurde gefunden, daß *α-Pyridinmonocarbonsäurechlorid* zum Unterschied von den Chloriden der übrigen Pyridincarbonsäuren mit *Pyridin* höchst charakteristische, prachtvoll blau getönte Farbstoffe zu bilden vermag; diese Rk. ist ebenfalls an die Ggw. von *Thionylchlorid* gebunden; sie tritt momentan bei Zimmertemp. ein. Diese bisher unbekannte Farbstoffbildung ist offenbar auf eine neue dabei stattfindende Ringbildung zurückzuführen. Der schwefelfreie Farbstoff ist von intensiv kornblumenblauer Farbe und ungemein licht- und luftempfindlich. Er stimmt hierin mit den von BESTHORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2128; C. **1905**. II. 261) aus Chinaldinsäurechlorid und Chinolin erhaltenen Farbstoffen überein. Ein weiterer Zusammenhang mit der von BESTHORN beobachteten Farbstoffbildung zeigt sich darin, daß die Rk. des *α*-Picolinsäurechlorids mit Chinaldin versagt. Der erwähnte Farbstoff ist ungemein zersetzlich, er verliert alsbald seine Farbe und geht in eine schlecht definierte Subst. über, deren Zus. noch nicht ermittelt werden konnte.

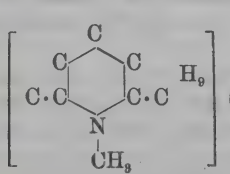
Die Darst. der den Pyridincarbonsäurechloriden zugrunde liegenden Säuren geschah durch Oxydation der entsprechenden Pyridinderivate. Die Darst. der *α,α′- und α,β′-Pyridindicarbonsäure* wurde dadurch vereinfacht, daß die Schwerlöslichkeit der SS. in W. für ihre Isolierung benutzt wurde. Nach Einengung der Filtrate von Braunstein wurde durch Zugabe von Schwefelsäure ein Gemisch der freien S. mit ihrem sauren Kaliumsalz erhalten, das durch mehrfaches Umkrystallisieren aus ganz verd. H_2SO_4 reine S. liefert.

Die *Darst. der Pyridylketone* geschah im allgemeinen folgendermaßen: Die aus den SS. mit Thionylchlorid gewonnenen Säurechloride wurden von der Hauptmenge des Thionylchlorids im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. befreit und darauf im Rundkolben mit der mehrfachen Menge des zu kondensierenden KW-stoffs, ev. unter Zusatz von etwas CS_2 am Rückflußkühler im Ölbad bis zum beginnenden Sieden erwärmt, worauf etwas mehr als die ber. Menge $AlCl_3$ in mehreren Portionen eingetragen wurde. Bei den Dicarbonsäurechloriden wurde zunächst die Doppelverb. mit $AlCl_3$ durch schwaches Anwärmen der gepulverten Substanzen auf dem Wasserbade hergestellt und dann erst der KW-stoff zugefügt. Es wurde bis zum Aufhören der HCl-Entw. erhitzt, gewöhnlich 6 Stdn., dann nach dem Abdestillieren des Überschusses der KW-stoffe der Rückstand mit Eiswasser zerlegt und nach dem Abtreiben der KW-stoffe mit Wasserdampf und nach dem Erkalten alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ketone wurden dargestellt aus *α-Picolinsäurechlorid* mit *Benzol* und *Anisol*, aus *Nicotinsäurechlorid* mit *Benzol*, *Anisol* und *Naphthalin*, aus *α,β′-Pyridindicarbonsäuredichlorid* und *α,α′-Pyridindicarbonsäuredichlorid* mit *Benzol.*

α-Pyridylphenylketon (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**. 700; C. **1902**. I. 206), fast farbloses Öl vom $Kp._{14}$ 182°. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl., F. 193° unter Zers. — *α-Pyridylanisylketon*, lange seidige Nadeln vom F. 93° aus A.; schwache Base: ll. in Ä. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl. F. 210° unter Zers.; wl. in sd. A. Pikrat vom F. 176° aus A. Hydrazon, erhalten durch 5 stdg. Kochen des Ketons mit Phenylhydrazin in wenig A.; bräunliche Drusen vom F. 103°. —

β-Pyridylphenylketon (vgl. auch BERNTHSEN, METTEGANG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1208; C. **87**. 797), hellgelbes Öl, das nach monatelangem Stehen krystallisiert; F. 39°, Kp_{12} 180°. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl vom F. 245° unter Zers. — *β-Pyridylanisylketon*, zarte weiße Nadeln vom F. 99° aus A.; schwache Base, l. in 25%ig. HCl. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl vom F. 267° unter Zers. Pikrat vom F. 185° aus A. Hydrazon, hellgelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln vom F. 157°. — *β-Pyridylnaphthylketon*, braunes Harz; sehr schwache Base. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl, F. 213° unter Zers. — *α,β'-Dibenzoylpyridin*, spießige Kryst. aus A. vom F. 123°, sehr schwache Base. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl, zerfällt mit k. W. und beim Liegen an der Luft in seine Komponenten. Dihydrazon aus A. F. 129° (sehr unscharf). — *α,α'-Dibenzoylpyridin*, feine, weiße Nädelchen vom F. 108° aus A.; äußerst schwache Base, die keine Doppelsalze bildet. Dihydrazon, F. 183°, fast unl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2043—49. 11/12. [4/11.] 1915. Charlottenburg. Organ. Lab. der kgl. techn. Hochsch.) FÖRSTER.

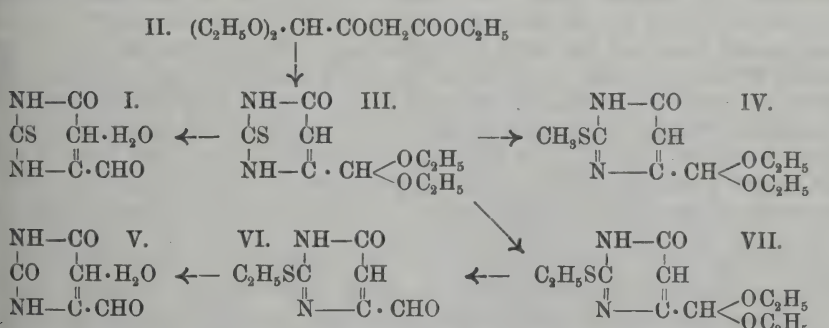
Kurt Hess und **A. Suchier**, *Über den Abbau des Scopolins. Scopolin —> Hydroscopolin —> Scopolinsäure.* Die Vff. haben versucht, die Konstitution des Scopolins aufzuklären. Nachdem zunächst Verss., Scopolin selbst zu oxydieren, gescheitert waren, wurde versucht, einfachere Abbauprodd. hierfür zugänglich zu machen. Läßt man auf das von LUBOLDT und E. SCHMIDT beschriebene Norscopolin in der von HESS und seinen Mitarbeitern (vgl. u. a. S. 11) angegebenen Weise Formaldehyd einwirken, so entsteht nicht, wie erwartet, ein Aminoketon, sondern wird quantitativ Scopolin zurückgebildet. Demnach ist wahrscheinlich im Norscopolin und auch im Scopolin die Hydroxylgruppe tertiär gebunden. Auch Verss., durch Reduktion zu einem geeigneten Material zu gelangen, etwa durch Behandeln des von WILLSTÄTTER u. HUG (Ztschr. f. physiol. Ch. **79**. 162; C. **1912**. II. 840) dargestellten Chlorscopolins hatten zunächst nicht den gewünschten Erfolg. Wenn auch nach den Angaben von E. SCHMIDT (Arch. der Pharm. **243**. 559; C. **1906**. I. 141) über die Existenz eines Dihydroscopolins diese Verb. für eine weitere Unters. wenig Erfolg versprach, so schien doch in einem Dihydroscopolin ein Abbauprod. vorzuliegen, das sich einer Behandlung nach den Methoden der Hydramine zugänglicher erweisen würde als das Scopolin. Durch Erwärmen von Scopolin mit HBr in Eg. auf wenig mehr als 100° erhält man nun in Form des Anlagerungsprod. von HBr ein Material, das den weiteren Abbau in der angedeuteten Weise gestattet. Wie schon SCHMIDT (l. c.) angibt, verliert das Bromwasserstoffanlagerungsprod. durch Zn und H_2SO_4 Brom. Diese Rk. tritt nach den Beobachtungen der Vff. sehr leicht in verd. H_2SO_4 bei Zimmertemp. ein. Aus dem gut krystallisierenden Zinkbromiddoppelsalz wird dann durch Carbonat die Base gewonnen und als ein *Dihydroscopolin* charakterisiert. Ob diese Base auch dem von SCHMIDT beschriebenen Goldsalz zugrunde liegt, läßt sich nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Mit Chromsäure wird die Base zu einer zweibasischen S., der *Scopolinsäure*, oxydiert, die mit der von HESS und WISSING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1907; C. **1915**. II. 1254) beschriebenen *α,α'-N-Methylhexahydrolutidinsäure* identisch ist. Dadurch ist bewiesen, daß Scopolin ein Alkaloid der Piperidinreihe ist, und daß sich die noch fraglichen Kohlenstoffatome beiderseits in α-Stellung zum Stickstoff anreihen (vgl. nebensteh. Formel).



Beim Erhitzen von Norscopolinchlorhydrat mit 40%ig. Formaldehydlsg. und W. auf 130—135° im Rohr entsteht *Spocolin*. — *Hydroscopolinbromidbromhydrat*, $C_8H_{14}O_2NBr,HBr$. Beim Erhitzen von Scopolin mit einer bei 0° gesättigten Lsg.

von HBr in Eg. auf 115—120° im Rohr. Prismen aus absol. Methylalkohol, F. 210 bis 211° (Zers.); wl. in A.; 1 g löst sich in 30 ccm h. Methylalkohol; sll. in W.; zers. sich beim Kochen mit W., färbt sich beim Kochen mit Alkalien gelb, rot u. dann braun. — In den methylalkoh. Mutterlaugen des Bromhydrats findet sich das *Hydroscopolinbromiddiacetatbromhydrat*. Längliche Krystalle aus absol. A., beginnt bei 250° sich zu verfärben, sintert stark bei 270—280°, schm. bei 283—285° (Zers.). — *Hydroscopolin*, $C_8H_{15}O_2N$. Aus dem Hydroscopolinbromidbromhydrat in verd. H_2SO_4 mittels Zinkstaub bei 29—30°. Krystallpulver aus Methylalkohol + Aceton, pyramidisch zugespitzte Krystalle aus Chlf., F. 165°; fast unl. in PAe. und w. Ä., swl. in w. Aceton und in Bzl., ll. in Methylalkohol, A. und w. Chlf., sll. in W.; reagiert auf Lackmus alkal.; reduziert beim Kochen ammoniakal. Silberlsg.; entfärbt Bromwasser in der Kälte. — $2C_8H_{15}O_2N, 2HBr, ZnBr_2$. Spieße aus Eg., F. 215—216°. — $C_8H_{15}O_2N, HBr$. Krystalle aus A., F. 260° (Zers.). — *Pikrat*, $C_{14}H_{18}O_9N_4$. Nadeln aus A., F. 232° unter vorhergehender Sinterung u. Verfärbung. — $C_8H_{15}O_2N \cdot HAuCl_4$. Krystalle, F. 200°; sl. in W., A., wl. in Ä., Bzl. — Beim Erwärmen des Hydroscopolins in wss. Lsg. mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbade entsteht die *Scopolinsäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2057—67. 11/12. [15/11.] 1915. Freiburg i. B. Chem. Inst. d. Naturwissensch.-mathem. Fakultät d. Univ.) SCHMIDT.

Treat B. Johnson und **Leonhard H. Cretcher jr.**, *Untersuchungen über Pyrimidine.* (Teil 75.) *Pyrimidinaldehyde und ihre biochemische Bedeutung (Thiouracilaldehyd).* (Teil 74: Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 378; C. **1915**. I. 1270.) Cyclische Aldehyde der Pyrimidinreihe sind bisher nicht beschrieben, derartige ungesättigte Verbb. dürften infolge ihrer großen Reaktivität für Synthesen weiterer Pyrimidinkombinationen von großer biochemischer Bedeutung sein. Die Herst. des *2-Thiouracil-4-aldehyds* ist ausgeführt, ausgehend vom Äthyl-γ-diäthoxyacetoacetat (II.) über das *Diäthylacetal des 2-Thiouracil-4-aldehyds* (III.). Durch Einw. von Methyljodid und Äthylbromid auf das Diäthylacetal resultieren die Mercaptopyrimidine (IV.) und (VII.). Die Verb. VII. ergibt über VI. *Uracil-4-aldehyd* (V.). Verss., die Aldehydderivate des Thymins und Cytosins herzustellen, sollen in Angriff genommen werden.

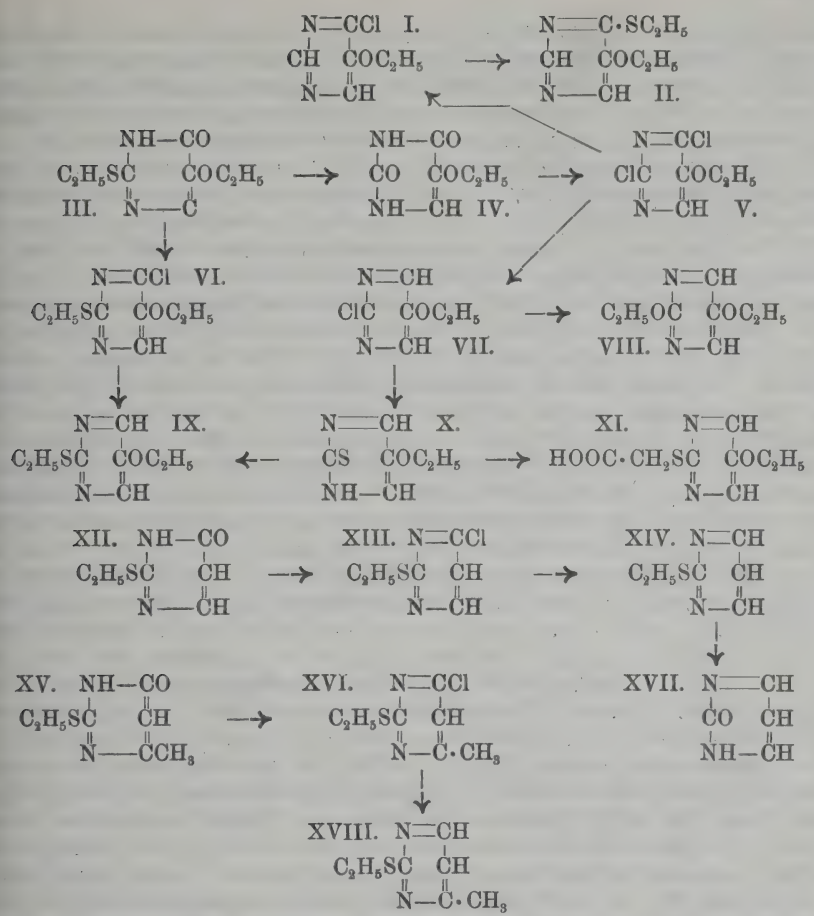


Experimenteller Teil. *Dichloressigsäure*, $Cl_2CH \cdot COOH$. B. nach WALLACH Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**. 1525), Kp. 188—192°. — *Äthyldiäthoxyacetat*, $(C_2H_5O)_2CH \cdot COOC_2H_5$. B. nach WOHL u. LANGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3612; C. **1908**. I. 1813) aus Dichloressigsäure und Natriumäthylat und nachherige Veresterung mit alkoh. HCl. Die Einzelheiten der Darst. sind aus dem Original zu ersehen. — *Äthyl-γ-diäthoxyacetoacetat* (II.) (DAKIN, DUDLEY, Journ. Chem. Soc. London **105**. 1453; C. **1915**. I. 37) gibt durch längeres Erwärmen in A. mit Na-Äthylat u. Thio-

harnstoff das Pyrimidin: das *Diäthylacetal des 2-Thiouracil-4-aldehyds*, $C_9H_{14}O_3N_2S$ = III. Durch Kochen der wss. Lsg. mit Tierkohle gereinigt. Aus A. dicke, rhombische Blöcke vom F. 160°; l. in k. HCl, wl. in W. Ein Entsulfurieren dieser Verb. gelingt nicht. Durch HCl-Hydrolyse wird *2-Thiouracil-4-aldehyd*, $C_5H_4O_2N_2S \cdot H_2O$ = I. gebildet. Aus verd. HCl goldgelbe, glänzende Platten vom Zers.-Punkt 250°. Der Aldehyd krystallisiert mit 1 Mol. H_2O, welches erst bei 160—170° abgespalten wird; ll. in A. und Eg. In h. W. l., wird in der Kälte als Teer ausgeschieden. Gleichfalls als Teer aus Eg.-Lsg. mit W. ausfällbar. — *Phenylhydrazon*, $C_{11}H_{10}ON_4S$. Gelbe Nadeln, die bei 300° nicht schmelzen; unl. in A., Bzl., PAe., wl. in W. — *Diäthylacetal des 2-Methylmercapto-6-oxy-4-aldehydopyrimidins*, $C_{10}H_{16}O_3N_2S$ = IV. Dies Pyrimidin wird durch Einw. von Methyljodid auf das 2-Thiopyrimidin (III.) in A. in Ggw. von Natriummethylat hergestellt. Aus A. Nadeln vom F. 133°. In analoger Weise resultiert das *Diäthylacetal des 2-Äthylmercapto-6-oxy-4-aldehydopyrimidins*, $C_{11}H_{18}O_3N_2S$ = VII. Aus h. W. farblose, schlanke Nadeln vom F. 128°; sll. in A. und Bzl. — Durch Hydrolyse mit verd. HCl resultiert *2-Äthylmercapto-6-oxy-4-aldehydopyrimidin*, $C_7H_8O_2N_2S$ = VI. Durch Einengen in Form verlängerter Prismen erhalten, F. 145°; l. in h. W. u. verd. HCl, wl. in A. Der Aldehyd gibt ein krystallinisches Hydrazon, — *Uracil-4-aldehyd*, $C_5H_4O_3N_2 \cdot H_2O$ = V. B. durch Hydrolyse des 2-Äthylmercaptopyrimidinacetals mit konz. HCl. Aus verd. HCl kleine, verzerrte, in Rosetten angeordnete Prismen, die bis 300° nicht schmelzen. Der Krystallwassergehalt wird bei 130° abgespalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2144—51. Sept. [5/6.] 1915. New Haven, Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.) Steinhorst.

Treat B. Johnson und **A. Willard Joyce**, *Untersuchungen über Pyrimidine* Teil 76. *Neue Methoden der Synthese von 2-Ketopyrimidinen und deren Schwefelanalogen.* (Teil 75 s. vorst. Ref.) Über 2,6-Dioxypyrimidine, deren Prototyp das *Uracil* ist, ist eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, dem Studium der Monoketopyrimidine und den einfachen Pyrimidinverbb. ist wenig Aufmerksamkeit gewidmet. — *5-Äthoxyuracil* (IV.) erhält man leicht aus *2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin* (III.). Mit Phosphorhaliden erhält man das Dihalid (V.), bezw. das Mercaptohalid (VI.), welches mit Zinkstaub in A. leicht zu 2-Äthylmercapto-5-äthoxypyrimidin (IX.) reduziert wird. Das Dihalid (V.) gibt bei der Reduktion die Monohalogenverb. (VII.), die mit KSH das K-Salz des 2-Thiopyrimidins (XV.) gibt; mit Äthylbromid resultiert das obige 2-Äthylmercapto-5-äthoxypyrimidin (IX.), woraus für die Monohalogenverb. (VII.) folgt, daß die Reduktion in der 6-Stellung eingetreten ist. Die B. der Verb. (I.) ist nicht nachgewiesen. Diese Methode des Konstitutionsnachweises ist äußerst einfach. Die Unters. der Pyrimidindihalide soll weiter fortgesetzt werden. — *2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin* (XIII.) und das entsprechende *4-Methylpyrimidin* (XVI.) sind ebenfalls mit Zinkstaub reduziert; es resultieren die Mercaptopyrimidine (XIV.) u. (XVIII.). Die Mercaptohalide verhalten sich gegen Zinkstaub analog den entsprechenden 2-Anilino- und 2-Methylaminoderivaten (Johnson, Heyl, Amer. Chem. Journ. **38**. 236; C. **1907**. II. 1248 und Johnson, Mackenzie, Amer. Chem. Journ. **42**. 355; C. **1910**. I. 284). Die Literatur über Reduktionen von Halogenpyrimidinen mit verschiedenen Reduktionsmitteln ist zusammengestellt, eingehend sind die Möglichkeiten zur synthetischen Herst. von 2-Mercaptopyrimidinen, sowie von 2-Keto- und 2-Thiopyrimidinen besprochen. Das bisher unbekannte 2-Oxypyrimidin (XVII.) ist durch HCl- oder HBr-Hydrolyse aus 2-Äthylmercaptopyrimidin (XIV.) erhalten.

Experimenteller Teil. *2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin* (III.) ist nach Johnson, Mc Collum (Journ. of Biol. Chem. **1**. 437; C. **1906**. II. 889) hergestellt. — Durch Entsulfurieren wird *2,6-Dioxy-5-äthoxypyrimidin* (IV.) erhalten F. 275° (unter Zers.). Identisch mit der von Johnson, Mc Collum (l. c.) durch



HCl-Hydrolyse der vorstehenden Verb. (III.) erhaltenen Verb. — *2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin* (VI.) ist nach den Angaben von JOHNSON, MC COLLUM l. c.) hergestellt. — *2,6-Dichlor-5-äthoxypyrimidin* (V.). Resultiert durch Einw. von 40 g $POCl_3$ auf 35 g 2,6-Dioxy-5-äthoxypyrimidin bei 120—130° (3 Stdn.), F. 51° JOHNSON, GUESDE, Amer. Chem. Journ. **42**. 284; C. **1909**. II. 1637 geben 41—42° an). Die Verb. ist in W. unl. u. wird durch kochendes W. nicht zers. Mit konz. HCl tritt Hydrolyse ein. — *2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin* (VI.). Eine Entsulfurierung ist nicht gelungen. Bei der Reduktion von 10 g mit 25 g Zinkstaub in 75 ccm W. + 75 ccm A. durch dreistündiges Kochen resultiert *2-Äthylmercapto-5-äthoxypyrimidin*, $C_8H_{12}ON_2S$ = IX. Aus PAe. dünne, transparente Blatten oder Prismen vom F. 31—32°. L. in Ä., Bzl. u. A., unl. in W. Die Verb. ist eine schwache Base, l. in SS., mit Alkali ausfällbar. Das Hydrochlorid erleidet mit W. leicht Hydrolyse. Mol.-Gew. 184, gef. 180, 182. Nach der Extraktion obigen Pyrimidins mit Ä. aus der Reduktionsfl. wird mit Alkali versetzt, wobei ein unl., krystallinischer Nd. resultiert. Aus A. schöne Nadeln vom F. 126—127°. Unl. in Alkali und k. W., l. in A. und h. W. Die Konstitution dieser Verb. ist noch nicht festgestellt. Wird die Reduktion ohne A. vorgenommen, so ist die Ausbeute an 2-Äthylmercapto-5-äthoxypyrimidin äußerst gering infolge der B. von

Zersetzungsprodd. — *Hydrochlorid*, $C_8H_{12}ON_2S \cdot HCl$. Kurze Prismen vom F. 120 bis 121°. — *Platinsalz*, $(C_8H_{12}ON_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbe Prismen vom F. 165—166°. — Eine Entsulfurierung des Pyrimidins (IX.) mit Monochloressigsäure gelingt nicht; auch wird die Verb. durch weitere Zinkstaubbehandlung nicht weiter reduziert. Auch das Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 175—185° führt zu keiner Einw.

2-Chlor-5-äthoxypyrimidin, $C_6H_7ON_2Cl$ = VII. B. durch Reduktion von 20 g 2,6-Dichlor-5-äthoxypyrimidin (V.) mit 40 g Zinkstaub in 100 ccm A. + 100 ccm W. Es wird $1^1/_2$ Stdn. gekocht. L. in Ä., A. und Bzl., sowie in SS., unl. in Alkalien und in W. Aus verd. A. dünne, transparente Platten vom F. 70°. Die Verb. ist geruchlos, in geringer Menge schmeckt die Verb. süß, sie wirkt kühlend auf die Zunge. — Durch Einw. von KSH resultiert *2-Thio-5-äthoxypyrimidin*, $C_6H_8ON_2S$ = X. Das Gemisch wird 5 Stdn. gekocht. Aus 20 Tln. Eg. kleine, gelbe Säulen, F. 192—193°. Wl. in A. u. Bzl., unl. in W., Ä. u. HCl. L. in Alkalien, mit SS. ausfällbar. Mit Bleiacetat oder Quecksilberoxyd werden metallische Sulfide gebildet. Aus den essigsauren Laugen wird mit W. eine Verb. von der Zus. $C_{12}H_{16}O_2N_4S_2$ ausgefällt. Aus verd. A., F. 125°. L. in Alkalien und SS. — Durch Einw. von Äthylbromid auf das K-Salz des 2-Thio-5-äthoxypyrimidins resultiert 2-Äthylmercapto-5-äthoxypyrimidin (IX.), F. 31—32°. — *5-Äthoxypyrimidin-2-thioglykolsäure*, $C_8H_{10}O_3N_2S$ = XI. B. durch Kochen von 2-Thio-5-äthoxypyrimidin mit Chloressigsäure. Nadeln aus A., F. 137—138°. L. in Alkalien, unl. in SS. Verss., die S. mit HCl zu hydrolysieren, sind fehlgeschlagen. — *2,5-Diäthoxypyrimidin*, $C_8H_{12}O_2N_2$ = VIII. B. durch Einw. von Na-Äthylat auf 2-Chlor-5-äthoxypyrimidin (VII.). $Kp._{24}$ 142°, schöne, große, transparente Platten vom F. 19°. Eine Platte war 1,375 Zoll lang und 0,125 Zoll dick. Unl. in W. u. Alkalien, l. in konz. SS., Ä., A. u. Bzl. Mit $CaCl_2$ bildet das Pyrimidin eine Doppelverb. — *Hydrochlorid*, $C_8H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$. Farblose, leicht hydrolysierbare Nadeln. — *Doppelplatinsalz*, $(C_8H_{12}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbe Prismen, die unter Zers. bei 176° schmelzen.

2-Äthylmercaptopyrimidin, $C_6H_8N_2S$ = XIV. B. durch Reduktion von *2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin* (XIII.) (hergestellt nach Wheeler, Johnson, Amer. Chem. Journ. **29**. 497; C. **1903**. I. 1310; Wheeler, Bristol, Amer. Chem. Journ. **33**. 450; C. **1905**. I. 1709) mit Zinkstaub in verd. A. $Kp._{20}$ 115°, unangenehm stechend riechendes Öl, welches an der Luft stark dunkelt. In SS. l., desgleichen in Ä., A. und Bzl., unl. in W. und Alkalien. Von dem nebenbei gebildeten *Uraci* wird es durch Ätherextraktion getrennt. — *Hydrochlorid*, $C_6H_8N_2S \cdot HCl$. Farblose Krystalle vom F. 98—99°, leicht hydrolysierbar. — *Doppelplatinsalz*, $(C_6H_8N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Büschel goldgelber Nadeln vom F. 166°. — *2-Oxypyrimidin*, C_4H_4ON = XVII. B. durch Hydrolyse mit konz. HCl, bezw. HBr, wobei das *Hydrochlorid* $C_4H_4ON_2 \cdot HCl$, F. 203—205°, bezw. das *Hydrobromid*, $C_4H_4ON_2 \cdot HBr$, gebildet wird. Das freie Pyrimidin resultiert aus dem Hydrochlorid durch Einw. von Na(OH). Lichtgelbe, amorphe Substanz, die bei 320° nicht schmilzt. Wl. in W., A., Bzl. und Eg., unl. in Ä. u. Lg. Die Verb. besitzt basische u. saure Eigenschaften. — *2-Äthylmercapto-4-methylpyrimidin*, $C_7H_{10}N_2S$ (XVIII.). B. durch Reduktion von 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin (hergestellt nach Johns, Amer. Chem. Journ. **40**. 351; C. **1908**. II. 1933, vom $Kp._{15}$ 142°) mit Zinkstaub in verd. A. $Kp._{18-19}$ 123—124°. Stechend riechendes Öl. Unl. in Alkali und W., l. in Ä., A. u. Bzl. Die Verb. besitzt basische Eigenschaften. — *Hydrochlorid*, $C_7H_{10}N_2S \cdot HCl$. Prismen vom F. 141—142°; leicht hydrolysierbar. — *Doppelplatinsalz*, $(C_7H_{10}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Nadeln, F. 165—166°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2151—64. Sep. [5/6.] 1915. New Haven, Conn. Sheffield Chem. Lab. of Yale Univ.) Steinhorst.

Carl Neuberg, *Einiges über Hefeneiweiß*. Als Ausgangsmaterial für die Darst. von *Hefeneiweiß* verwendete Vf. die Trockenhefe von Schroder und ein aus d

Unterhefe *K* des Instituts für Gärungsgewerbe hergestelltes Prod. Die Trockenhefe SCHRODER wurde mit W. 12 Stunden bei Zimmertemp. digeriert. Der klar filtrierte Saft wurde bis zur völligen Koagulation des Eiweißes erhitzt. Das Protein wurde mit A. entwässert u. mit A. u. Ä. verrieben; Ausbeute 37,7 g (Eiweiß I). Der Rückstand von macerierter Hefe wurde nochmals mit W. stehengelassen; aus dem Saft konnten weitere 44 g Eiweiß (II) gewonnen werden. Das Eiweiß hat das Aussehen von Casein; es enthält S (Cystin) und P (Hefenucleinsäure) u. zeigt die typischen Proteinreaktionen. Eiweiß I: N = 13,02 (13,28) %; S = 0,92 (0,94) %; P = 0,59 (0,62) %. Eiweiß II: N = 13,39 (13,46) %; S = 0,95 (1,01) %; P = 0,26 (0,30) %. I enthält (auf Grund des P-Gehaltes) 6,2%, II enthält 3% Hefenucleinsäure. — Trockenhefe *K* lieferte bei der analogen Behandlung das Hefeneiweiß III (entsprechend I) mit 13,02, bezw. 13,04% N, 0,77, bezw. 0,85% S und 0,47, bezw. 0,60% P und das Eiweiß IV (entsprechend II) mit 13,46, bezw. 13,55% N, 0,84, bezw. 0,88% S und 0,27, bezw. 0,36% P. Auch die Präparate III u. IV zeigen die typischen Proteinrkk. Das Hefeneiweiß enthält *Alanin* und *Tryptophan*. Die nach E. FISCHER aus dem Eiweiß dargestellten Aminosäureester enthielten den Alaninester (nachgewiesen durch die B. von Acetaldehyd bei der Behandlung mit der RASCHIGschen Hypochloritlsg.), während die Ester höherer aliphatischer und aromatischer Aminosäuren (namentlich Asparaginsäure und Glutaminsäure) nicht vorhanden waren. Zur Darst. des *Tryptophans* wurden 250 g Eiweiß in 2 l W. während 2 Wochen mit Trypsin verdaut; Ausbeute 0,45 g. (Wchschr. f. Brauerei **32**. 317—20. 18/9. 1915. Chem. Abt. Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie. Berlin-Dahlem.) SCHÖNFELD.

Kurt Gerike, *Dampfdruck von Gelatine-Wassergemischen.* (Vgl. Diss., Erlangen 1914.) I. Der Vf. bestimmte den *Dampfdruck von Gelatine-Gemischen in Solform* nach der statischen Methode. Gegenüber den Dampfspannungen an reinem W. finden sich nur sehr geringe Erniedrigungen, die mit steigender Konzentration schwach anzuwachsen scheinen. Ein merklicher Einfluß der Temp. wurde nicht beobachtet. Diese Tatsachen im Zusammenhang mit den in der Nähe des F. auftretenden Schwankungen im Dampfdruck sprechen dafür, daß diese Gemische den Charakter einer mechanischen Aufschwemmung tragen, und daß die kleinen Dampfruckerniedrigungen durch eine geringe Löslichkeit und die Adsorption der Gelatine hervorgerufen werden. Solange die Gemische fest waren, wuchsen die Dampfdruckerniedrigungen mit Erhöhung der Temp. schwach an. Dies scheint von der Vorgeschichte und einer bei der Wasserabgabe auftretenden Krustenbildung abzuhängen. *β-Gelatine* verhält sich fast ebenso wie die *α*-Modifikation. Hier ist sogar mit steigender Temp. eine geringe Abnahme der Dampfdruckerniedrigungen zu beobachten. Der *Dampfdruck von Salzlösungen* wird durch *Gelatinezusatz* bei KBr erhöht, bei NaCl erniedrigt, während bei LiCl- u. NH_4NO_3-Lsgg. Schwankungen bei verschiedenen Tempp. auftreten; Vf. nimmt an, daß die Gelatine Salz oder W. „bindet“.

II. Nach der gleichen Methode untersuchte Vf. auch den *Dampfdruck von Gelatine in Gelform.* Da sich hierbei zugleich die Konzentration, die Temp. und die Dampfspannung ändern, die erste aber nicht bestimmt werden konnte, ergab sich aus den erhaltenen Werten nur die Projektion einer räumlichen Kurve auf eine Ebene mit Temp. und Dampfspannung als Achsen. Die Dampfdruckdifferenzen werden mit steigender Temp. größer; dies erklärt sich aus der Zunahme der Konzentration. Weitere Verss. wurden nach einer neuen Methode ausgeführt, bei der durch einen Luftstrom so lange ein vorgelegter Dampfdruck der Substanz zugeführt wird, bis diese den gleichen angenommen hat. Für die Abhängigkeit der Konzentration von dem Dampfdruck bei konstanter Temp. ergaben sich ähnliche Resultate,

wie sie VAN BEMMELEN für Kieselsäure fand. Bei geringen Prozentgehalten ändert sich mit geringen Dampfdruckverringerungen die Konzentration stark. Hierbei findet die Koagulation des Gemisches statt. Von 70% an ist das W. bedeutend stärker gebunden. Ein nochmaliger „Umschlag", der eine zweite Koagulation kennzeichnet, tritt bei 94% ein. Die letzten Wasserreste sind sehr fest gebunden. Während bei geringen Konzentrationen nur sehr kleine Dampfdruckerniedrigungen gegenüber dem W. auftreten, sind diese bei hohen Konzentrationen groß und wachsen mit der Steigerung des Prozentgehalts. Bei den Messungen über die Abhängigkeit der Konzentration von der Temp. bei konstantem Dampfdruck zeigt die sonst regelmäßig verlaufende Kurve bei 39° und 90% Gelatine einen Umschlag.

Anhang. Vf. untersuchte ferner die *Schnelligkeit der Wasserabgabe und -aufnahme von Gelatine bei vorgelegtem Dampfdruck.* Der größte Teil des W. wird sehr schnell abgegeben und aufgenommen, während die letzten Reste sich nur sehr allmählich verlieren oder gebunden werden. Bei höheren Tempp. geht die Trocknung schneller vor sich; ebenso, wenn die Gelatine schon einmal völlig entwässert worden war. Die Ansicht VAN BEMMELENS, wonach die Bindung des W. durch Adsorption zu erklären ist, besitzt mehr Wahrscheinlichkeit als die Hydratauffassung. — Nach v. SCHROEDER entquillt Gelatine, die in fl. W. aufgequollen ist, in gesättigtem Wasserdampf stark; sie verhält sich also gerade umgekehrt wie *Filtrierpapier.* Dieser Unterschied läßt sich auf die verschiedene *Oberflächenbeschaffenheit* zurückführen. Filtrierpapier, das durch Lösen und Ausfällen eine hornartige glasige Struktur erhalten hatte, verhielt sich wie Gelatine. Gelatine zeigte dagegen, wenn sie durch Fließpapier oder eine Bürste eine rauhe Oberfläche erhalten hatte, eine bedeutend schwächere Entquellung oder sogar eine geringe Aufquellung im Dampfraum. Vf. nimmt an, daß die in den Dampfraum gehängte Substanz zunächst einen inneren Überdruck besitzt, wodurch kleine Wassertröpfchen aus den Wabenöffnungen herausgepreßt werden und bei der Gelatine gewöhnlich in Kugelform an der Oberfläche bleiben, während sie bei Fließpapier durch die rauhe, faserige Struktur über die ganze Grenzfläche mit muldenartigen Vertiefungen verteilt werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **17**. 78—104. Sept./Okt. [3/9.] 1915.)

GROSCHUFF.

Physiologische Chemie.

Edwin L. Newcomb und **Manley H. Haynes**, *Einige Aschebestimmungen der Digitalis.* Es werden die Aschenwerte von teils selbstgesammelten Digitalisblättern, teils guter Handelsware mitgeteilt. Die Werte schwanken zwischen 6,61 u. 14,4%. (Amer. Journ. Pharm. **87**. 112—13. März 1915. Univ. von Minnesota. College of Pharmacy. Pharmakogn. Abt.)

DÜSTERBEHN.

Edwin L. Newcomb, *Der Aschegehalt einiger nicht offizineller Drogen.* Es wird der Aschegehalt von 20 nicht offizinellen Drogen mitgeteilt. (Amer. Journ. Physiol. **87**. 113—15. März 1915. Univ. von Minnesota. College of Pharmacy. Pharmakogn. Abt.)

DÜSTERBEHN.

E. Demoussy, *Über die Ablagerung der Säuren und Zucker in den fleischigen Früchten.* Vf. hat Pflaumen, Aprikosen, Pfirsiche, Trauben, Erdbeeren, Melonen, Kirschen und Tomaten einem steigenden Druck ausgesetzt und den austretenden Saft jeweils auf seinen Säure- und Zuckergehalt hin untersucht. Es zeigte sich, daß diejenigen Zellen, welche sich zuerst entleeren, also die geringste Widerstandsfähigkeit gegen Druck und die größte Durchlässigkeit besitzen, nicht dieselbe Zus. aufweisen, als die, welche die letzten Preßfll. liefern. Bald sind es jedoch die am

venigsten widerstandsfähigen Zellen, welche die geringsten Mengen an S. und eduzierenden Zuckern und die größte Menge an Saccharose enthalten, bald sind s umgekehrt die widerstandsfähigsten Zellen. Dagegen herrscht in allen Teilen .er Früchte der gleiche osmotische Druck. — Diese Art der Ablagerung der gel. toffe in den Früchten erklärt die bekannte Tatsache, daß gewisse Früchte, vor llem die Pflaumen und Aprikosen, nach dem Kochen weit saurer schmecken, als n rohem Zustande. Beim Essen einer reifen Frucht zerreißt man nicht sämtliche ellen, sondern in erster Linie die am wenigsten widerstandsfähigen, welche hier ie geringste Menge an S. enthalten, während in den gekochten Früchten die geamte S. in der ganzen M. gleichmäßig verteilt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **61.** 443—45. [11/10.* 1915].) DÜSTERBEHN.

J. Wolff und **Nadia Rouchelmann**, *Über die Eigenschaften eines in den Pflanzen allgemein verbreiteten Chromogens.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **160.** 16; C. **1915.** II. 473.) Im weiteren Verlauf ihrer Unterss. haben Vff. das Chromogen neuerdings in einer großen Zahl von Pflanzenfamilien nachgewiesen. Außer er l. c. genannten, sehr empfindlichen Rk. mit Laccase + HJ zeigt das Chromogen folgendes Verhalten. Es bräunt sich unter dem Einfluß der Laccase oder er Alkali- u. Erdalkalicarbonate. Erhitzt man das Chromogen mit Resorcin und $_2SO_4$ u. macht die stark verd. Reaktionsfl. sodann alkal., so zeigt dieselbe starke luorescenz. Andererseits verhindern geringe Mengen von Eichengerbsäure die c. erwähnte Rk. mit Laccase und HJ. Ferner verhindert die Ggw. des Chromogens die Oxydation des Guajacols durch die Laccase. Man kann die braunen arbstoffe, welche sich in verschiedenen Pflanzen, z. B. am zerschnittenen Apfel, ilden, als Oxydationsprodd. dieses Chromogens betrachten.

Nach Ansicht von PALLADIN sind die Chromogene in den Pflanzen in Form on Glucosiden vorhanden. Um diese Frage weiter aufzuklären, haben Vff. einige lucoside, nämlich Populin, Solanin, Arbutin, Amygdalin und Salicin, auf das erhalten der in ihnen enthaltenen aromatischen Gruppen gegen Laccase + HJ ntersucht. Zu diesem Zweck bereiteten Vff. 1%ige Lsgg. des Glucosids in $^1/_2$-n. $_2SO_4$, neutralisierten die Lsgg. nach 48 Stdn. durch $CaCO_3$ und prüften je 2 ccm es Filtrats mit 2 Tropfen einer Glycerinmaceration von Russula delica, 0,25 ccm odkaliumstärkelsg. und 3 Tropfen n. Essigsäure. Eine Rk. wurde in keinem Falle zielt, während die Extrakte der diese Glucoside enthaltenden Pflanzen unter den eichen Versuchsbedingungen augenblicklich eine intensive Blaufärbung gaben. iese Rk. rührt daher von einer besonderen Substanz her und hat mit den gennten Glucosiden nichts zu tun, auch nicht mit dem Hydrochinon, dem Spaltungsprod. des Arbutins. Anscheinend ist das Guajacol die einzige gut definierte omatische Verb., welche hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegenüber Laccase + J dem Chromogen nahe kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161.** 399—401. 7/9.* 1915].) DÜSTERBEHN.

Gino Pollacci und **Bernardo Oddo**, *Einfluß des Pyrrolkerns auf die Bildung s Chlorophylls.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Vff. haben versucht, festzustellen, elchen Einfluß ein Pyrrolderivat auf die B. des *Chlorophylls* ausübt. Da hierfür n wasserlösliches Prod. erforderlich war, wurde das noch nicht bekannte Magnesiumsalz der *α-Pyrrolcarbonsäure* dargestellt. $Mg(OOC \cdot C_4H_4N)_2$. Krystalle mit Mol. H_2O. Es wurde zunächst festgestellt, daß Mengen bis zu 0,5‰ dieses lzes in einer Lsg. ohne schädlichen Einfluß auf das Wachstum von Zea Mays id. Dann ließen die Vff. Samen dieser Pflanze in absolut eisenfreien Nährsalzgg. keimen, von denen die eine nur $Ca(NO_3)_2$, $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3 u. KH_2PO_4, die dere außerdem das genannte Magnesiumsalz (0,2681 g = 0,0247 g Mg im Liter)

enthielt, so daß die Magnesiummenge der gewöhnlich für Nährsalzlsgg. gebrauchte entsprach. Im ersten Falle enthielten nach 20 Tagen nur die beiden ersten Blätte geringe Chlorophyllmengen', die übrigen waren völlig etioliert; im zweiten Fall zeigte die Pflanze eine wenigstens dreimal so starke Entw. und durchweg Blätte von normaler grüner Farbe. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 197—200. 18/9. [12/7.] 191 Pavia. Lab. f. Botanik u. allgem. Chem. d. Univ.) POSNER.

E. Merck, *Die Galle und ihre Bestandteile in der Therapie.* Eine ausführlich Zusammenstellung der einschlägigen Literatur. Behandelt werden folgende Ab schnitte: 1. Entstehung der Bestandteile der Galle. — 2. Physiologie der Galle. — 3. Pathologie der Galle. — 4. Therapeutische Verwendung der Galle und daraus hergestellter Arzneimittel. — 5. Die Verwendung der Galle und ihrer Bestandteil in der Bakteriologie und zu diagnostischen Zwecken. (MERCKs Jahresbericht **28** 1—81. Aug. 1915. Darmstadt.) DÜSTERBEHN.

M. H. P. P. van Haeff, *Über ein Enzym des Speichels, welches aus dem Retti Schwefelwasserstoff abspaltet. Ein Beitrag zur Kenntnis der Angewöhnung de Enzyme.* Die Ergebnisse der vom Vf. angestellten Verss. lassen sich wie folg zusammenfassen. Bei der Absonderung des fraglichen Enzyms tritt eine Gewöhnun an das chemische Reizmittel ein. Dieses Enzym ist nicht identisch mit dem Ptyalin Reines Allylsenföl zeigt im Gemisch mit Speichel nicht die gleiche Wrkg. wie Retti u. Radieschen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] B. **2**. 377—84.) DÜSTERB

E. Aubel und **H. Colin**, *Reaktion der Umgebung und Filtration der Toxin* Bekanntlich ist die Filtration der Enzyme abhängig von der Rk. der Fl.; die be alkal. Rk. filtrierten Enzymlsgg. sind weit wirksamer, als die bei neutraler ode saurer Rk. filtrierten. Das gleiche gilt, wie die mit Diphtherietoxin und Dysen terieendotoxin angestellten Verss. ergeben haben, auch von den Toxinen. Di Filtration der Toxine ist abhängig von der Rk. der Umgebung. Die bei alkal. Rl gewonnenen Extrakte sind weit wirksamer, als die bei neutraler oder saurer Rl bereiteten. Die Toxinarmut der Fll. der sauren Kulturen rührt z. T. von de Filtrationsschwierigkeit bei saurer Rk. her. — Abgesehen von einer tiefgehende Wrkg. auf die Physiologie der Mikroben und insbesondere auf die Erzeugung de Toxine, hemmt oder begünstigt demnach die Rk. die Filtration der Toxine durc die Mikrobenleiber. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 506—8. [26/10.* 1915 DÜSTERBEHN.

A. Raphael und **V. Frasey**, *Das Toxin und das entsprechende Antitoxin d Vibrio septicus.* Der Vibrio septicus kann innerhalb 24 Std. ein sehr wirksame Toxin liefern. Dasselbe läßt sich in einigen Minuten am Kaninchen einstelle Die Immunisierung des Pferdes gegen dieses Gift erfolgt rasch und ohne Gefah Das so gewonnene Serum wirkte bei den Versuchstieren in zweierlei Richtun es schützte sie sowohl gegen das Toxin, als auch gegen eine Infektion durch de Vibrio septicus und ebenso gegen eine solche durch das Bacterium Chauvoe (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 361—64. [20/9.* 1915].) DÜSTERBEHN.

C. F. Langworthy und **Caroline L. Hunt**, *Die Verwendung von Mai Kaffernkorn und Erbsen im Hause.* Vft. besprechen zusammenfassend den Näh wert von Mais (Indian corn), Kaffernkorn (Kafir corn) u. Erbsen (cowpea vgl. U. S. Dept. Agr., Bur. Plant Indus. Circ. 124 und U. S. Dept. Agr., Offic Expt. Stas. Bul. 187) u. die verschiedenen Zubereitungsarten zum Genusse. (U. Dept. Agr. Farmers Bulletin 559. 16/10. 1913. Sep. v. Vf. 15/10. 1915. 12 S.) RÜHL

C. F. Langworthy und **Caroline L. Hunt**, *Maismehl als Nahrungsmittel und die Arten seiner Verwendung als solches.* Vff. erörtern den Wert des Mais als Nahrungsmittel und seine ihn von den Zerealien unterscheidenden Eigenschaften, die besondere Zubereitungsarten erfordern. Insbesondere wird gezeigt, wie Abwechslung in der Zubereitung erreicht werden kann und zu dem Zwecke die Herst. verschiedener Gerichte aus Maismehl allein und unter Zuhülfenahme anderer Nahrungsmittel besprochen. Eingehender wird auch die Gewinnnng des Maismehls und dessen Verarbeitung zu Brot erörtert. (U. S. Dept. Agr. Farmers Bulletin 565. 22/1. 1914. Sep. v. Vf. 15/10. 1915. 24 S.) RÜHLE.

Theodore Le Boutillier, *Dextrinisiertes Malz in der Kinderernährung.* Nach Ansicht des Vfs. leistet *Malzzucker* bei der Ernährung von Kindern, welche Milch- und Rohrzucker nicht zu assimilieren oder völlig zu verdauen vermögen, oder an Durchfall leiden, gute Dienste. (Amer. Journ. Pharm. **87**. 162—63. April 1915.) DÜSTERBEHN.

A. N. Richards und **O. H. Plant**, *Harnbildung durch die durchströmte Niere: Vorläufige Versuche über die Wirkung des Kaffeins.* Wenn der Blutstrom auf 28—30 ccm in 1 Minute ansteigt, fließt Fl. aus dem Ureter, in der Zus. der vor Beginn der Durchströmung abgeschiedenen entsprechend. Ihre Menge bleibt verhältnismäßig konstant, solange der Blutstrom es ist. Kaffein veranlaßt dann Diurese auch bei konstantem Blutstrom; dessen Vermehrung beim intakten Tier infolge Wrkg. des Kaffeins auf die Nierengefäße ist daher kein wesentlicher Faktor der Kaffeindiurese. — Ob 0,9%ige NaCl-Lsg. bei konstantem Blutstrom Diurese verursachen kann, blieb zweifelhaft; die gleiche Menge NaCl in 5%ig. Lsg. wirkte diuretisch. — *Phlorrhizin* verursachte bei der durchströmten Niere sowohl Diurese als Glucosurie. (J. Pharm. Therap. **7**. 485—509. Nov. [13/8.] 1915. Univ. von Pennsylvania. Lab. f. Pharmakol.) SPIEGEL.

Ugo Lombroso und **Camillo Artom**, *Über die Bildung von Kohlenhydraten aus Aminosäuren in der isolierten Leber.* Bei der Durchblutung der isolierten Hundeleber mit verd. Blut (ca. 400 ccm) nimmt das Leberglykogen innerhalb einer Std. um 20—30% ab. Ein Teil dieses Glykogens findet sich als Glucose in der Durchblutungsflüssigkeit, der größere Teil jedoch wird weiter abgebaut. Erfolgt die Durchströmung der Leber mit RINGERscher Lsg. (400—500 ccm), so ist die Abnahme des Leberglykogens nicht so bedeutend, wie bei der Durchströmung mit Blut. Der größere Teil des mobilisierten Glykogens läßt sich als Glucose in der Zirkulationsflüssigkeit nachweisen; fügt man zur RINGERschen Lsg. noch Glucose (2 g), so wird ein größeres Quantum des mobilisierten Glykogens verbrannt. Wird eine glykogenarme Leber mit verd. Blut von Aminosäuren (1,5—3 g Asparagin, Leucin, Alanin, Glykokoll) durchspült, so läßt sich in einzelnen Fällen eine geringe Zunahme der Kohlenhydrate der Leber konstatieren. In anderen Fällen zeigt sich eine Zunahme der Kohlenhydrate im Blut, ohne daß das Leberglykogen sich vermindert. Bei der Durchströmung der Leber mit in RINGERscher Lsg. gelösten Aminosäuren ließ sich nie eine entsprechende Vermehrung der Kohlenhydrate der Leber oder der Perfusionsflüssigkeit feststellen. Diese Befunde berechtigen zu der Annahme, daß die mit Blut durchströmte isolierte Leber imstande ist, zugesetzte Aminosäuren in Kohlenhydrate zu verwandeln. Bei der Durchströmung mit RINGERscher Fl. findet diese Umwandlung scheinbar nicht statt, doch ist dabei in Erwägung zu ziehen, daß eine allfällige B. von Kohlenhydraten, infolge des Vermögens der Leber, Zucker zu verbrennen, verdeckt werden kann. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 211—24. 1/9. 1915. Rom. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Henry G. Barbour und **Nat H. Copenhaver**, *Das Verhalten des überlebenden Uterus auf Morphin und Scopolamin.* Am überlebenden Uterus, trächtig oder nicht trächtig, von Meerschweinchen u. Katze wurde durch Morphin in Konzentrationen von 0,05—0,1%, zuweilen auch bis 0,002% herab, durch Scopolamin in Konzentrationen von 0,005—0,06%, zuweilen bis 0,001%, eine Tonussteigerung hervorgerufen. Die von KEHRER beschriebene Hemmwrkg. durch große Mengen konnte in keinem Falle beobachtet werden, sehr hohe Konzentrationen haben die Tendenz zur Erzeugung eines tetanischen Zustandes. Weder synergetische, noch antagonistische Wrkg. beider Substanzen ließ sich bei dieser direkten Einw. auf den Uterus feststellen. (J. Pharm. Therap. **7**. 529—39. Nov. [3/8.] 1915. School of Medicine d. YALE-Univ. Pharmakol. Abteil.) SPIEGEL.

Henry Gray Barbour, *Morphin- und Scopolaminwirkung auf den intakten Uterus.* Ein geeignetes Verf. zum Studium der Wrkg. auf den intakten Uterus fand sich durch Aufhängung des Organs in einem mit der Bauchhöhle zusammenhängenden Glaszylinder, in dem warmes Öl durch die Bewegungen des Zwerchfells in gelinder Bewegung gehalten wird. — Bei enthirnten Katzen rufen weder Morphin, noch Scopolamin wesentliche Änderungen in der Tätigkeit des trächtigen oder nicht trächtigen Organs hervor, wenn auch häufig eine zeitweilige Tonussteigerung, wie beim isolierten Uterus (vgl. vorst. Ref.), beobachtet wird. Morphin kann indirekt eine Erschlaffung des Uterus hervorbringen, wenn es zu einer deutlichen Herabsetzung des Kreislaufs führt. — Bei Kaninchen unter Paraldehydnarkose steigert Morphin zu 0,02 g den Tonus; aufwärts von je 0,02 g besitzen Morphin u. Scopolamin zusammen geringe oder gar keine Wrkg. auf den Uterus, die Hinderung seiner Aktivität durch große Gaben dieser Mittel ist daher nicht direkter Einw. auf das Organ, sondern wahrscheinlich ausschließlich ihrer Hirnwrkg. zuzuschreiben. (J. Pharm. Therap. **7**. 547—55. Nov. [3/8.] 1915. School of Medicine d. YALE-Univ. Pharmakol. Abteil.) SPIEGEL.

Luciano Pigorini, *Die Aminosäuren und die Bildung der Seide in den Larven von Bombyx Mori. Betrachtungen und Versuche mit Aminoessigsäure.* Zum Studium des Einflusses von Aminosäuren auf den *Stoffwechsel von Seidenraupen* wurden gleiche Mengen von Raupen 1. wie gewöhnlich mit trockenen Blättern, 2. mit W. genetzten, 3. mit 2,5%ig. Glykokollsg. und 4. mit 11,4%ig. Rohrzuckerlsg. bespritzten Blättern ernährt. Die Puppen der 2. Serie erreichten das größte Gesamtgewicht (W. + Trockensubstanz), dann folgten die der 3., der 1. und 4. Serie. Das Trockengewicht war am erheblichsten in der 4. Serie, welcher in abnehmender Folge die der 1., der 2. und 3. Serie folgten. Die Zus. der Trockensubstanz der verschiedenen Serien ist verschieden; am N-reichsten erwies sich Serie 3, ihr folgen 1, 2 und in beträchtlicher Distanz Serie 4. Auch die einzelnen Individuen der verschiedenen Serien zeigen diese Unterschiede im N-Gehalt. Die erheblichen Differenzen im N-Gehalt, wie auch im Gewicht der Trockensubstanz sind auf die verschiedene Ernährung zurückzuführen, auf den Einfluß des Glykokolls in Serie 3, des Rohrzuckers in Serie 4.

Die Trockensubstanz verteilt sich in den 4 Serien verschieden auf Seidensubstanz und Puppe. Die größte Menge Seide wird von Serie 2 geliefert, am wenigsten von 4. Am meisten N enthält die Trockensubstanz der Puppen von 1, dann folgt 3, 2 und 4. Am meisten N enthält die Seide von 3, nahezu gleichviel die von 4, die übrigen erheblich weniger. Die verschiedenartige Verteilung des N zwischen Puppen- und Seidensubstanz deutet darauf hin, daß N-freie Nahrung in der Puppensubstanz N-haltige ersetzen kann, welche letztere dann zur Synthese von Seide verwendet wird. Der Fibroingehalt ist am größten in Serie 3, dann

folgen 4, 2 und 1. Auch das Gewicht und die Länge der haspelbaren Seide ist in Serie 3 größer als in den übrigen. Sämtliche Befunde sprechen daher dafür, daß das in Serie 3 verabreichte *Glykokoll* resorbiert und assimiliert wurde. — Bei Verss., Raupen auf Blättern, welche mit konzentrierteren Glykokollsgg. behandelt waren, zu züchten, zeigten sich erhebliche toxische Wrkgg., welche den Tod der Raupen zur Folge hatten. Diese Wrkgg. werden auf Abbauprodukte des Glykokolls, speziell NH_3, zurückgeführt. Indem so im Glykokoll eine Möglichkeit zur B. toxischer Prod. nachgewiesen ist, rechtfertigt sich die Hypothese, daß die B. der Seide aus den Aminosäuren in erster Linie eine Schutzmaßnahme der Raupe darstellt, um die freien Aminosäuren aus dem Organismus zu entfernen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 225—40. 1/9. 241—58. 15/9. 1915. Padua. Kgl. Station f. Seidenbau.) GUGGENHEIM.

Henry G. Barbour und **Edward M. Frankel**, *Die Wirkung von Phenyläthylamin auf das Herz.* Bei Verss. mit β-Phenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, bezüglich Einw. auf Kreislauf u. Uterustätigkeit wurde der Eindruck gewonnen, daß die Veränderungen des Blutdrucks durch diese Substanz großenteils auf Herzwrkg. beruhten. Deshalb wurden Verss. angestellt am durchströmten Froschherzen, am überlebenden isolierten Herzen des Kaninchens u. am Herzen der lebenden Katze. Die Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß Phenyläthylamin ein Gift für den Herzmuskel ist, das ihn in kleinen Mengen anregt, in großen lähmt. In allen Dosierungen scheint es die Verengerung der Kranzgefäße anzuregen, nach großen folgt dieser Wrkg. eine Erschlaffung. (Journ. Pharm. Therap. **7**. 511—27. Nov. [3/8.] 1915. School of Medicine d. YALE-Univ. Pharmakol. Abteil.) SPIEGEL.

Bertram H. Waters, *Experimentaluntersuchung eines neuen Heilmittels und seiner Wirkungen bei der Lungentuberkulose.* Das fragliche Heilmittel ist das vom Vf. *Oxypinen* genannte Einwirkungsprod. von trockner, ozonisierter Luft auf Pinendampf. Aus den bisherigen Erfahrungen mit diesem Mittel läßt sich folgern, daß das Oxypinen die wertvollen Eigenschaften des rektifizierten, gereinigten Terpentinöls besitzt, ohne dessen unerwünschte Reizerscheinungen zu zeigen. Das Oxypinen zeigt in vitro ausgesprochene keimtötende Wrkgg. aut M. pyogenes aureus, B. anthracis, B. thyphosus, B. coli cummunis und B. subtilis, ebenso auf den Tuberkelbacillus im Sputum. Beim Inhalieren ruft das Oxypinen keine Reizung der Atmungswege, keine Stirnkopfschmerzen und keine Nierenreizung hervor, ganz im Gegensatz zum Terpentinöl und Pinen. Das Oxypinen ist ein wertvolles Expectorans und wirkt als mildes Diureticum ohne Nierenreizung. Es regt den Appetit und die Verdauung an. Bei der Behandlung der Lungentuberkulose leistet das Oxypinen gute Dienste, nicht so sehr wegen seiner begrenzten baktericiden Wrkg. auf den Tuberkelbacillus, als wegen seiner Wrkg. auf die die Krankheit begleitenden Mikroorganismen u. wegen seiner blutbildenden Kraft. Bei subakuten u. chronischen Erkrankungen der Atmungsorgane ist das Oxypinen als mildes Anregungsmittel der Schleimhäute angezeigt. In Berührung mit einer infizierten Oberfläche gebracht, hemmt Oxypinen das Wachstum gewisser pathogener Mikroorganismen und befördert die Zerstörung derselben durch Phagocytose. (Amer. Journ. Pharm. **87**. 63—83. April 1915. New York.) DÜSTERBEHN.

H. T. Deelman, *Der Ursprung der Veratrinkurve.* Die nach der Vergiftung eines Muskels mit Veratrin auftretenden Erscheinungen sind die folgenden. Der erste Reiz des Nervs oder Muskels infolge des normalen Induktionsschlages tritt rasch ein, während die zweite Verkürzung des Muskels langsam verläuft und etwa 10 bis 30 mal länger dauert, als die erste Kontraktion. Die große Verschiedenheit

der bisher beobachteten Veratrinkurven veranlaßte den Vf., den Einfluß der angewandten Veratrinmenge auf die Kurve des mit dieser Substanz vergifteten Muskels eingehend zu studieren. Als Objekt diente der Gastrocnemius des grünen Frosches. Verwendet wurden sehr geringe, das Maximum der sekundären Kontraktion aber auslösende Veratrinmengen. Die Ergebnisse waren folgende. — Man kann häufig während der ganzen Dauer der Vergiftung die Unabhängigkeit des ersten Reizes und der zweiten Kontraktion des Muskels beobachten. Die durch das Veratrin verursachte zweite Kontraktion wächst mit zunehmender Vergiftung. In der Zeit der zunehmenden Vergiftung geht der ansteigende Teil der Linie der zweiten Kontraktion, wenn man sie nach ihrem Anfang hin verlängert, stets durch den Beginn der Kurve des ersten Reizes hindurch. — Im Anschluß hieran bespricht Vf. die neueren Theorien der Muskelkontraktion. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sprechen zugunsten der dualistischen Theorie von der doppelten Kontraktion der gestreiften Muskeln. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] B. **2**. 362—70. Amsterdam. Physiolog. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Merck, *Papaverin.* Nach einer kurzen Einleitung über die Chemie des Papaverins berichtet Vf. eingehend über die Pharmakologie des Alkaloids und seine Verwendung in der Therapie. (E. MERCKs Jahresbericht **28**. 82—103. Aug. 1915. Darmstadt.) DÜSTERBEHN.

Hugh Mc Guigan und **E. L. Ross**, *Die Ähnlichkeit und der Synergismus der Morphin- und Strychninwirkung.* Während geeignete Mengen von Morphin bei Fröschen tetanische Zuckungen hervorrufen, wie Strychnin, verhalten sich Säugetiere in dieser Beziehung sehr verschieden, was man durch verschiedene Hypothesen zu erklären suchte. Es ergab sich, daß Morphin, einige Zeit vor Strychnin gegeben, das Auftreten des Tetanus bei diesen beschleunigt, und zwar um so mehr, je längere Zeit zwischen der Injektion beider Substanzen verstrichen war. Dies weist darauf hin, daß nicht Morphin selbst tetanisierend wirkt, sondern ein im Tierkörper entstehendes Oxydationsprod. In Übereinstimmung damit konnte auch bei Säugetieren (Hunden u. Katzen) durch intraspinale Injektion passender Mengen Morphin Tetanus nach einer gewissen Latenzperiode hervorgerufen werden, schneller auch bei Fröschen, durch Morphin, das durch Behandlung mit HNO_3 bei gewöhnlicher Temp. bis zu einem gewissen Grade oxydiert war, seine sedative Wrkg. dabei verloren hatte. *Codein*, das anscheinend im Körper der genannten Säugetiere nicht oxydiert wird, ruft bei ihnen keinen Tetanus hervor, wohl aber, wenn es zuvor in gleicher Weise künstlich oxydiert wurde; das gleiche gilt für *Apomorphin* und *Apocodein*. Wird das oxydierte Morphin anders, als direkt in die Cerabrospinalflüssigkeit, injiziert, so ruft es keine Krämpfe hervor; diese Fähigkeit läßt auch bei stärkerer Behandlung mit HNO_3 wieder nach. Daraus ist zu schließen, daß die strychninartige Wrkg. des Morphins einem Oxydationsprod. zuzuschreiben ist, das im Organismus gebildet, aber auch wieder zerstört wird. Unterschiede im Umfang der Oxydation erklären die verschiedenartige Wrkg. bei verschiedenen Tierarten. (Journ. Pharm. Therap. **7**. 385—405. November. [21/6.] 1915. Northwestern University Medical School. Abt. f. Pharmakologie.) SPIEGEL.

Maurice I. Smith, *Der Synergismus von Morphin und den Scopolaminen.* Es wurden i-Scopolamin (Atroscin) und l-Scopolamin in ihrer Wirksamkeit bei Kombination mit Morphin verglichen. Beide zeigten Synergismus mit diesem beim Frosch, sowohl in kombinierten subletalen, als in kombinierten letalen Dosen, und auch gegenüber dem isolierten Froschherzen, ferner bei der Maus, wahrscheinlich

lurch kombinierte Wrkg. auf das Atmungszentrum. Hier nimmt die Giftigkeit ler Kombination mit der verhältnismäßigen Zunahme des Scopolamingehaltes zu, nd dabei zeigt sich die l-Base giftiger, als die i-Base, während sie sich sonst dem Morphin gegenüber gleich verhalten. (Journ. Pharm. Therap. **7**. 407—21. Novbr. 19/7.] 1915. Univ. von Michigan. Pharmakol. Lab.) SPIEGEL.

M. Kuroda, *Über die Wirkung von Cocain.* Um zu entscheiden, ob Cocain ei lokaler Anwendung auf das Auge, wie angenommen wurde, durch Reizung des ervicalen Sympathicus wirkt, wurde ein eingehender Vergleich von Lokalwrkgg. es Cocains u. des typischen sympathicomimetischen Agens, des Adrenalins, gegenber den verschiedensten Arten ungestreifter Muskeln vorgenommen. Dabei eraben sich neben gelegentlicher Übereinstimmung recht bedeutende Unterschiede. Unter allen Umständen, wie auch der Einfluß des Sympathicus sei, vermehrt Coain zunächst die Aktivität des ungestreiften Muskels u. setzt sie dann erst herab; ur ist zuweilen die erste Phase nicht merkbar. Es wird gefolgert, daß die Erweiterung der Pupille unter Cocain von einer direkten Wrkg. auf den Irismuskel usgeht und nicht von einer Erregung der Enden des Sympathicus. Die beschriene Wrkg. des Cocains auf den Muskel entspricht der auf andere Formen der benden Materie mit Einschluß der Empfindungsorgane bei direkter Einw. auf iese. (Journ. Pharm. Therap. **7**. 423—39. Novbr. [14/7.] 1915. London. University ollege. Pharmakol. Lab.) SPIEGEL.

J. H. Means und **L. H. Newburgh**, *Die Wirkung von Kaffein auf die Blutrömung bei normalen Menschen.* Bei zwei Personen wurde im Ruhezustand oder, enn die Zufuhr von venösem Blute nicht „adäquat" war, durch Kaffein ein Einaß geübt; die gesamte Blutströmung nahm zu ohne entsprechende Zunahme der O_2-Absorption, so daß der Koeffizient der Ausnutzung des O_2-Gehaltes im Blute ink. Die Pulszahl war unverändert, demgemäß die systolische Ergiebigkeit ößer. — Bei der einen Versuchsperson wurde Kaffein auch während der körperhen Arbeit, die für sich Vermehrung des Blutstroms, der O_2-Absorption und der ungenventilation bedingte, angewendet. Hier übte es wahrscheinlich keinen Einaß, außer vielleicht einer Steigerung der Pulszahl und demgemäß geringer Verinderung der systolischen Ergiebigkeit. — Als Ursache der Wrkg. im ersten alle wird eine Vermehrung des Venenzustromes durch Wrkg. auf irgend einen echanismus außerhalb des Herzens angenommen. (Journ. Pharm. Therap. **7**. 9—65. Nov. [9/8.] 1915. Ärztlicher Dienst des Massachusetts General Hospital.) SPIEGEL.

Henry G. Barbour und **Simon B. Kleiner**, *Die Wirkung von Kaffein und n Epinephrin auf den Vagusnerven.* Beide Substanzen vermindern bei Durchrömung des Froschherzens deutlich das Ansprechen auf faradische Vagusreizung. e geringste hierfür notwendige Konzentration liegt für Kaffein bei 0,02 u. 0,05%, r Epinephrin zwischen 0,0005 und 0,001%. Nach jenem findet vollständigere iederherstellung der Empfindlichkeit statt, als nach diesem. Nur die Wrkg. des inephrins scheint eine wirkliche Lähmung des Vagus zu sein, während die des affeins zu einem gewissen Teile auf vermehrter Erregbarkeit des Herzmuskels ruhen dürfte. (Journ. Pharm. Therap. **7**. 541—45. Nov. [3/8.] 1915. School of edicine der YALE-Univ. Pharmakolog. Abteil.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Rühle, *Liebesgaben im Handel mit Nahrungs- und Genußmitteln.* Zusammenssende Besprechung von auf diesem Gebiete beobachteten Mißständen und von

Maßregeln, diesen zu begegnen. (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 449—52. 16/11. [25/10.] 1915. Stettin.) RÜHLE.

F. Reiß, *Über gesalzene Handelsmilch.* Milch aus großen Kühlbehältern, in denen als Kühlflüssigkeit durch CO_2 gekühlte Viehsalzlsg. kreiste, enthielt 1,23% NaCl (natürlicher NaCl-Gehalt der Milch 0,156%), das infolge Undichtigkeit der Kühlkörper in die Milch gelangt war. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 333—34. 1/11. [9/2.] 1915. Charlottenburg. Chem. Unters.-Stelle f. Milchhandel u. Industrie.) RÜHLE.

M. Schreyer, *Der Einfluß verschiedener organischer Säuren auf die Labgerinnung der Milch.* Bei Herst. eines guten Labes muß man die Entw. der langstäbchenförmigen Milchsäurebakterien zu fördern u. die der Colibakterien (Blähungserreger) zu unterdrücken suchen; erstere können sich auch in stark sauren Nährlsgg. entwickeln in denen letztere zugrunde gehen. Hierauf beruht die Anwendung des „Kasols" Steineggers, das ein Gemenge verschiedener organischer SS. unbekannter Art und Menge ist. Nach in der Landeskäsereischule in Doren angestellten Verss. wirkt eine einzelne S. ungünstig auf die Beschaffenheit des Käseteiges, während nach Verss. des Vfs. Säuregemenge von sehr guter Einw. sind. Die mit Essig-, Propion-, Valerian-, Ameisen-, Milch-, Citronen-, Äpfel-, Wein- u. Oxalsäure angestellten Verss. des Vfs. lassen den Schluß zu, daß sich zur Sicherung des Käsereibetriebes der Zusatz eines Gemenges von Essigsäure, verd. Milch- und Propionsäure und von wenig Citronensäure zum Lab überall dort empfehlen wird, wo Blähungs- und Fäulnisvorgänge im Lab und fadenziehende Bakterien zu bekämpfen sind. (Österr. M.-Ztg.; Milchwirtschaftl. Zentralblatt **44**. 330—32. 1/11. 1915.) RÜHLE.

Costantino Gorini, *Studien über die rationelle Herstellung der Käse.* Zusammenfassender Bericht über das Jahr 1912/13. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **44**. 337—41. 15/11. 1915. Mailand.) RÜHLE.

J. Stern, *Moste des Jahres 1914 aus den Weinbaugebieten der Nahe und des Glans, des Rheintales unterhalb des Rheingaues, des Rheingaues, der Lahn, des Rheins und des Mains.* Es wurden 233 Weißmoste und 8 Rotmoste untersucht, die aus dem Bezirke des Amtes (Kreise Kreuznach, Meisenheim und St. Goar) aus dem Regierungsbezirk Wiesbaden stammten. Es wurden gefunden:

	im Amtsbezirk	im Reg.-Bez. Wiesbaden
bei Rotmosten:		
höchstes Mostgewicht . .	86° mit 11,02‰ S.	90° mit 11,25‰ S.
bei Weißmosten:		
höchstes Mostgewicht . .	83° mit 11,70‰ S.	95° mit 11,32‰ S.
niedrigstes Mostgewicht .	43° mit 13,35‰ S.	52,1° mit 12,00‰ S.
höchster Säuregehalt . .	21,56‰ S. mit 50,5°	15,6 ‰ S. mit 70°
niedrigster Säuregehalt . .	9,07‰ S. mit 48,8°	8,47‰ S. mit 73°

Die 1914er Weinernte war im Bezirke des Amtes eine gänzliche Fehlernte. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 334—36. 1/11. [11/9.] 1915. Kreuznach. Öffentl. Nahrungsm.-Unters.-Amt d. Kreises Kreuznach.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

George M. Beringer jr., *Ein Vergleich des Wertes verschiedener Mittel zum Aromatisieren der Lebertranemulsion.* Von den untersuchten äth. Ölen und Rieö-

stoffen verdecken Coriander-, Geranium-, Anis- u. Cardamomöl, die 3 ersteren im Verhältnis von 4, das letztere im Verhältnis von 2 : 1000, den Geruch und Geschmack des Lebertrans vollkommen. Weniger vollständig wird dies erreicht mit Bittermandel-, Nelken- u. Pimentaöl (4 : 1000), sowie vom Vanillin 1 : 1000. (Amer. Journ. Pharm. **87**. 115—16. März 1915.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich, *Antibetin. — Eudulsan.* Zwei Mittel gegen Diabetes. Das erstere, 20 Tabletten für 5 Mark, wird von RADLAUERS Kronenapotheke, Berlin, das letztere, 100 Tabletten für 3,25 Mark, von Apotheker Dr. A. UECKER, G. m. b. H., Schniebinchen, in den Handel gebracht. Die Antibetintabletten enthalten pro Tablette mindestens 0,05 g Santonin, 0,2 g Magnesiumsuperoxyd, 0,15 g einer unlöslichen, proteinreichen Substanz, Milchzucker und Fett. Das Eudulsan besteht vermutlich aus einem Pflanzenextrakt, das mit 30% anorganischen Bestandteilen, insbesondere Magnesiumsilicat, versetzt ist. Als weiterer Bestandteil kommt wahrscheinlich Lecithin oder ein anderes Phosphatid in Betracht. Ein sicheres Urteil über die Zus. des Mittels läßt sich jedoch aus dem Untersuchungsergebnis nicht herleiten. Vor allem war es unmöglich, eine Substanz aufzufinden, die mit der behaupteten Heilwrkg. in Zusammenhang gebracht werden könnte. (Apoth.-Ztg. **30**. 535—36. 22/9. 569. 9/10. 1915. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **B. Kather**, *Akkers Abtei-Sirup.* Das von L. J. AKKER, Rotterdam, vertriebene Mittel gegen Asthma etc. besteht aus einem 44% Zucker enthaltenden, mit 0,2% Salicylsäure haltbar gemachten Sirup, dem 0,1% NH_4Cl, sowie geringe Mengen aromatischer Stoffe, insbesondere Anethol, zugesetzt worden sind. (Apoth.-Ztg. **30**. 583—84. 16/10. 1915. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **Marg. Walter**, *Medufentabletten.* Diese gegen Kopfschmerzen, Erkältungszuständen etc. empfohlenen Tabletten enthalten neben kleinen Mengen von Mineralbestandteilen, Stärke u. Milchzucker je 0,1 g Pyramidon. (Apoth.-Ztg. **30**. 595. 23/10. 1915. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

D. Schenk, *Prüfung und Wertbestimmung von Tanninalbuminaten.* Vf. berichtet über die in Gemeinschaft mit LIERE ausgeführte Unters. von einer Probe Originaltannalbin u. 6 Proben Tannalbinersatz verschiedener Herkunft, von denen eine aus Bluteiweiß dargestellt war. Das Originaltannalbin enthielt 7,80—7,84% N., 0,42—0,44% Asche, die 5 Proben Tannalbinersatz aus Hühnereiweiß enthielten 9,75—10,91% W., 0,45—2,82% Asche, der aus Bluteiweiß hergestellte Tannalbinersatz 8,27—8,44% W. und 1,76—1,84% Asche. Der Verdauungsrückstand aus 1 g Substanz betrug beim Originaltannalbin 1,0112—1,0186 g, bei den 5 aus Hühnereiweiß hergestellten Ersatzpräparaten 1,0822—1,7194 g, bei dem aus Bluteiweiß hergestellten Ersatzpräparat 0,3232—0,3268 g. Der Eiweißgehalt des Originaltannalbins betrug lufttrocken 45,86, bei 100° 49,75%, der 5 aus Hühnereiweiß hergestellten Ersatzpräparate 39,27—64,80, bezw. 44,06—68,06%, des aus Bluteiweiß hergestellten Ersatzpräparates 59,32, bezw. 64,73%. Die Forderung des D. A. B., wonach der Aschegehalt 0,2% nicht übersteigen darf, ist abzuändern. Auch empfiehlt es sich, eine Höchstgrenze beim Verdauungsrückstand einzuführen. (Apoth.-Ztg. **30**. 577—78. 13/10. 1915. Saarbrücken.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

W. O. Gloyer, *Ascochyta Clematidina, die Ursache der Stammfäule und des Blattbrandes von Clematis.* Es wird der Verlauf der Krankheit, der Pilz, sein Ver-

halten beim Impfen auf Clematis und bei Anwendung von Schutzmitteln beschrieben. Als ein solches hat sich ein Gemisch von 1 Pfund Seife und 6 Pfund Schwefel in 15 Gallonen W., beim Aufspritzen auf die befallenen Pflanzen, erwiesen. (Journal of Agricultural Research **4**. 331—42. 15/7. 1915. Geneva, N. Y. New York Agric. Exp. Stat.) RÜHLE.

F. d'Hérelle, *Über das biologische Verfahren zur Vernichtung der Heuschrecken.* Vf. hat vor einiger Zeit ein biologisches Verf. zur Vernichtung der Heuschrecken ausgearbeitet, welches auf der Verbreitung einer durch den Coccobacillus acridiorum bewirkten Krankheit beruht. Dieses Verf. besaß den Nachteil, daß die Virulenz der Coccobakterie in der Kultur sehr rasch abnimmt und erst durch eine langwierige Passage an gesunden Heuschrecken wieder entsprechend erhöht werden muß. Durch einen Zufall hat Vf. jetzt erkannt, daß die getrockneten Kadaver der an der erwähnten Krankheit verendeten Heuschrecken mindestens 2 Jahre lang das Gift in unveränderter Stärke erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 503 bis 505. [26/10.* 1915.].) DÜSTERBEHN.

Ignaz K. Greisenegger, *Bleinitrat als katalytischer Dünger für Zuckerrübe.* Vf. antwortet auf einige kritische Bemerkungen STUTZERS (Deutsche Landwirtschaftl. Presse **42**. 429) zu der Arbeit des Vfs. über die in der Überschrift angegebenen Verss. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zuckerind. und Landw. **44**. 91; C. **1915**. II. 93.) Diese Einwendungen betreffen die ungenügende Größe der Parzellen (kleiner als 1 ha) und die mangelhafte Beschaffenheit des Bodens; beides vermag an den früher (l. c.) mitgeteilten Ergebnissen der Verss. des Vfs. nichts zu ändern. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zuckerind. und Landw. **44**. 389—90.) RÜHLE.

O. Fallada und **Ignaz K. Greisenegger**, *Gefäßversuche mit Mangandüngung zu Zuckerrüben.* Die Verss. sind mit MnO_2 und mit $MnSO_4$ angestellt worden und werden nach Anlage und Ergebnissen genau beschrieben. Letztere sind zusammengefaßt: 1. Das Mn bewirkt nicht unbeträchtliche Ernteteigerungen; es wirken dabei MnO_2 und $MnSO_4$ in gleichem Sinne, jedoch verschieden stark. — 2. Die Mn-Düngung hat auf den Zuckergehalt der Rüben im allgemeinen keinen wesentlichen Einfluß; ist eine solche Einw. vorhanden, so ist sie, wie auch die Einw. auf das Rübenwachstum überhaupt an gewisse Grenzen günstigster Wrkg. gebunden, die für MnO_2 bei etwa 150 kg auf 1 ha, für $MnSO_4$ bei etwa 50 kg auf 1 ha liegen. — 3. Durch zu große Mn-Gaben wird das Rübenwachstum mehr als das Blattwachstum geschädigt. — 4. Starke Mn-Düngung erhöht den relativen (auf die Gewichtseinheit erzeugter organischer Substanz oder Zucker bezogenen) Wasserbedarf der Zuckerrüben. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **44**. 379—88. Chem.-techn. Vers.-Stat. des Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) RÜHLE.

Renato Ricci und **Giacomo Barbera**, *Düngeversuche mit Mangandioxyd bei Weizen.* Aus ihren Kulturverss. schließen die Vff., daß sich Mangandioxyd Weizen gegenüber fast inert verhält. (Staz. sperim. agrar. ital. **48**. 677—89. 1915. Scerni. Landwirtsch. Schule.) GRIMME.

O. Munerati, **G. Mezzadroli** und **T. V. Zapparoli**, *Die Veränderungen des Zuckergehaltes in einzelnen beobachteten Zuckerrüben mit bezug auf das Problem der Auswahl in Italien.* Fortsetzung früherer Arbeiten (Staz. sperim. agrar. ital. **48**. 85; C. **1915**. I. 1081.) Mittelzahlen aus der Analyse mehrerer Individuen eines Ackers lassen keinen Rückschluß auf die Ergiebigkeit eines bestimmten Individuums zu, obwohl sie wertvolle Anhaltspunkte für den niedrigsten Zuckergehalt einer

Sorte geben. Bei der Best. des Zuckergehaltes ist Zeit der Aussaat und Ernte, Form u. Größe der Rübe von größtem Einfluß. Jedoch kann auch bei genauester Übereinstimmung genannter Faktoren der Zuckergehalt untereinander sehr verschieden sein. (Staz. sperim. agrar. ital. **48**. 605—37. 1915. Rovigo. Rübenvers.-Station.)

GRIMME.

Analytische Chemie.

G. L. A. Ruehle, *Verfahren der bakteriologischen Analyse der Luft.* Es sind 2 Arten von Verff. geprüft, deren eine in der Best. der Zahl der Bakterien, die in einem bestimmten Luftraume enthalten sind, besteht, und deren andere auf der Best. der Zahl der Bakterien beruht, die sich in einer bestimmten Zeit auf eine bekannte Fläche (Petrischalen) niederschlagen. Hauptsächlich wird aber die Technik der bakteriologischen Luftunters. und die Wirksamkeit zweier häufig benutzter Luftfilter (Aeroskope) und einer Abänderung des einen besprochen. Die beiden Aeroskope sind ein Normalsandaeroskop und RETTGERS Aeroskop, bei dem 5 ccm physiologische NaCl-Lsg. als Filterflüssigkeit dienen. Ersteres besteht aus einer 10 mm hohen Schicht Sand (Feinheit zwischen 100- u. 160-Maschensieb), die sich in einem zylindrischen Glasrohre von 70 mm Länge und 15 mm Durchmesser auf einer Schicht Filtertuch befindet; das Tuch liegt auf einem Gummistopfen auf, durch dessen Bohrung ein Glasrohr von 40 mm Länge und 6 mm Durchmesser geht und die Verb. mit dem Aspirator herstellt. Das andere Ende des Glasrohres ist in gleicher Weise mit Gummistopfen und Glasrohr gleicher Ausmaße beschickt, nur mit dem Unterschiede, daß dieses außen im Winkel von 45° gebogen ist. Die Abänderung dieses Aeroskops durch den Vf. besteht darin, daß das Sandfilter auf Baumwolle aufliegt und daß dieses Ende des Glasrohres nicht mittels eines Gummistopfens abgeschlossen, sondern in entsprechender Weise ausgezogen ist; am oberen Ende ist der Gummistopfen durch einen Korkstopfen ersetzt. Durch diese Abänderung ist erreicht worden, daß das Aeroskop durch trockene Hitze sterilisiert werden kann, während dies bei der ursprünglichen Form durch Dampf geschehen mußte.

Die Verss. zeigen, daß die Art des Filters wenig Einw. auf die Ergebnisse hat. Das Normalsandfilter schwankt in seiner Wirksamkeit zwischen 50 und 100%; das Mittel liegt bei 90 und 91,6% in 2 Versuchsreihen. Als Ursache der Schwankungen ist hauptsächlich die Art des Sterilisierens mit Dampf verantwortlich zu machen, da dabei das Sandfilter zusammenbackt. Das abgeänderte Aeroskop hält mehrzu 100% der Bakterien zurück. Es ist wohlfeiler und leichter zu handhaben, als das Normalsand- und das RETTGERsche Aeroskop. Letzteres gibt bei Sorgfalt in der Ausführung der Verss. ausgezeichnete Ergebnisse. Das Verf. zur Best. der Zahl der Luftbakterien durch Aussetzen von mit Nährböden beschickten Petrischalen während gewisser Zeiten gibt nur ein Maß für die Zahl der in der Luft enthaltenen mit Bakterien beladenen Staubteilchen. Bessere Ergebnisse hat Vf. erhalten, indem er gemessene Mengen sterilen W. der Luft aussetzte; die Ergebnisse waren dabei 2—32 mal höher als beim Plattenverf. (Journal of Agricultural Research **4**. 343—68. 15/7. 1915. Geneva, N. Y. New York. Agric. Exp. Stat.

RÜHLE.

Herbert A. Lubs und **William Mansfield Clark**, *Über einige neue Indicatoren für die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* Vff. suchen Indicatoren, die für die Best. der H^+-Ionenkonzentration in mehr oder minder gefärbten Bakterienkulturen geeignet sind, wobei auch auf die durch Salze u. Eiweiß bedingten Fehler Rücksicht zu nehmen ist. Neu dargestellt wurden für diese

Zwecke die folgenden Indicatoren vom Typus des Methylrots: *Monoäthylrot, Di-äthylrot, Monopropylrot, Dipropylrot.* Von älteren Indicatoren wurden unter diesen Gesichtspunkte *Monomethylrot, α-Naphthylaminrot, Dimethyl-α-naphthylaminrot Diphenylaminrot* neu untersucht. Am geeignetsten erwiesen sich die Substanzen mit zwei Alkylgruppen. Neu bereitet wurden an Indicatoren vom Typus der Sulfonphthaleins: *Thymolsulfonphthalein, α-Naphtholsulfonphthalein, Bromthymol sulfonphthalein.* Auch wird für diese Substanzen eine verbesserte Darst. be schrieben. Für alle Indicatoren wurden die $\overset{+}{H}$-Ionenkonzentrationen bestimmt, be denen der Farbenumschlag erfolgt. (Journal of the Washington Academy of science **5**. 609—17. 4/11. 1915. Research Lab. of the Dairy Division, Bureau of Anima Industry. Washington.) Byk.

Joseph L. Mayer, *Einstellung der volumetrischen Natriumthiosulfatlösung.* V empfiehlt, die Einstellung der Thiosulfatlsg. nicht mit KJ und $K_2Cr_2O_7$, wie di U. S. P. vorschreibt, sondern mit resublimierten Jod vorzunehmen. (Amer. Jour Pharm. **87**. 154—62. April 1915.) Düsterbehn.

Alan W. C. Menzies und **F. N. Mc Carthy**, *Arsenige Säure als Norma flüssigkeit für die Alkalimetrie.* Eine gewogene Menge von gereinigtem As_2O_3 wir durch Abdampfen mit HNO_3 in Arsensäure übergeführt und nach der Wiede aufnahme auf ein bestimmtes Volumen mit W. aufgefüllt. Das Alkali wird m der Arsensäure unter Zusatz von Phenolphthalein und $BaCl_2$ titriert. Die G nauigkeit der Methode wird durch Titration der gleichen Alkalilsg. mit Benzoesäur bezw. Salzsäure kontrolliert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2021—24. Septemb [25/6.] 1915. Princeton, New Jersey.) Byk.

R. H. Walton und **G. T. Bailey**, *Die Trennung von Bohrspänen aus Wei metall und aus Kanonenmetall.* Die Trennung beruht zunächst auf einer mech nischen Scheidung in gröbere und feinere Späne und auf einer weiteren Scheidur dieser mittels eines Magnetseparators. Die schließliche Trennung geschieht üblicher Weise durch Verflüssigen des Weißmetalls. Zwei Abbildungen dienen z Erläuterung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 943—45. 30/9. [21/7.*] 1915.) Rühle.

F. W. Atack, *Ein neues Reagens zum Nachweise und zur colorimetrisch Bestimmung von Aluminium.* Al bildet mit Alizarin (rot) S ein purpurrotes Sa das einen geringen Überschuß (gefunden 2,95 und 3,00% Al) an Al enthält; na der Formel $[C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3]_3Al$ berechnet sich der Al-Gehalt zu 2,76%. D lufttrockene Salz enthält etwa 10 Moleküle W. Zum Nachweise des Al wi eine 0,1%ig. filtrierte Lsg. von Alizarin S des Handels verwendet. Etwa 5 cc der neutralen oder sauren zu prüfenden Lsg. versetzt man mit 1 ccm des Reagens und fügt NH_3 hinzu, bis Purpurfärbung eintritt. Dann kocht man kurz auf, kül ab und säuert mit verd. Essigsäure an. Verbleibt eine Rotfärbung oder ein N so ist Ggw. von Al erwiesen. Die roten Salze von Ca, Sr, Ba, Zn und Mg u der anderen Metalle sind l. in k. verd. Essigsäure und stören den Nachweis d Al nicht. Bei Ggw. von Co (vgl. Vf., Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 641; C. **19** II. 491) muß ein großer Überschuß von NH_3 vermieden werden, da sonst der d Co entstehende Nd. in k. verd. Essigsäure unl. ist. Nach diesem Verf. kann no 1 Tl. Al in 10 Millionen Tln. W. nachgewiesen werden. Phosphate oder Cr, so Fe, wenn es nicht in verhältnismäßig zu großer Menge vorliegt, stören die R nicht; in letzterem Falle kann das Fe durch Zusatz von Citronensäure in Lsg. e halten werden. Alle Proben des Handels von Na-Peroxyd, NaOH, H_2O_2, Cr-Ver

(auch das KAHLBAUMsche reinste $KHCrO_4$) und Be-Salzen enthalten Spuren Al. — Zur colorimetrischen Best. des Al säuert man die zu prüfende Lsg. (5 bis 20 ccm) mit HCl oder H_2SO_4 an, fügt 10 ccm Glycerin und 5 ccm einer 1%ig. Lsg. des Reagenses hinzu, füllt mit W. auf etwa 40 ccm auf und macht mit NH_3 schwach alkalisch. Nach 5 Minuten wird mit verd. Essigsäure angesäuert, bis sich die Färbung nicht mehr ändert. Dann füllt man auf 50 ccm auf und vergleicht mit Lsgg. bekannten Gehaltes (0,005—0,05 mg Al). Die Temp. scheint hinsichtlich der B. der Färbung ohne Einw. zu sein. Einer Störung der Rk. durch Ggw. von Fe und Cr kann durch Zusatz eines Citrats zu der sauren Lsg., vor dem Zusatze von NH_3, vorgebeugt werden. Auf diese Weise wurde der Nachweis von 0,015 mg Al in Ggw. von 10 mg Fe nicht beeinträchtigt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 936—37. 30/9. [7/5.*] 1915) RÜHLE.

H. D. Minnig, *Die Trennung und Bestimmung von Aluminium und Beryllium unter Verwendung von Acetylchlorid in Aceton.* (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **39**. 197; C. **1915**. I. 1019.) Die Lsg. der Chloride wird durch Eindampfen konz. und unter Kühlung tropfenweise das Acetylchlorid-Acetongemisch (1 : 4) zugegeben. Das gefällte wasserhaltige Aluminiumchlorid wird in einem gewogenen Pt-Siebtiegel abfiltriert, mit dem Fällungsgemisch sorgfältig gewaschen, getrocknet und durch Glühen in das Oxyd übergeführt. Das Filtrat wird vorsichtig mit W. verd., zur Entfernung des Acetons erwärmt, dann zum Sieden erhitzt und mit Ammoniumhydroxyd versetzt. Der Nd. wird nach dem Absitzen filtriert und das Beryllium in der üblichen Weise als Oxyd bestimmt. Wesentlich für die Genauigkeit der Methode ist die Erkennung der Vollständigkeit der Fällung des Al; wird zuviel Fällungsgemisch zugesetzt, so scheidet sich nach dem krystallinischen Aluminiumchlorid auch Berylliumchlorid aus (beide Chloride sind durch ihr Aussehen leicht zu unterscheiden). Zur Vermeidung der Einschließung von Berylliumchlorid durch Aluminiumchlorid empfiehlt sich zweimalige Fällung des Al. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **40**. 482—85. Nov. 1915. YALE Univ. Kent Chem. Lab.) BUGGE.

Fred C. T. Daniels, *Die Bestimmung von Chrom und Mangan in Eisen und Stahl.* Der Anwendung der üblichen Persulfatmethode auf die Best. von Mn in Ggw. von Cr wird entgegengehalten, daß eine wechselnde Menge Cr mit dem Mn durch Ferroammoniumsulfat oder Na-Arsenit reduziert wird. Bei der colorimetrischen Best. erteilt das Cr der Lsg. eine jedesmal verschiedene Färbung, die schwer zu vergleichen ist. Man benutzt daher entweder einen Vergleichsstahl, der annähernd den gleichen Cr-Gehalt besitzt wie die Probe, oder man gibt das Cr als K-Bichromat zu, indem man eine Standardlsg. verwendet, so daß 1 ccm 0005 g Cr entsprechen (0,25% Cr auf 0,20 g der Probe). — Best. des *Chroms:* etwa 1 g der Probe wird in einem 300 ccm-Erlenmeyer mit 100 ccm rauchender HNO_3 (1,135) erwärmt, die Lsg. nach dem Abkochen der nitrosen Dämpfe mit 5 ccm Silbernitratlsg. (2 g auf 1 l) u. mit 5 g krystallisiertem Ammoniumpersulfat versetzt, vorsichtig zum Kochen gebracht, und nach 1 Minute langem Sieden verd. Salzsäure tropfenweise bis zur Zerstörung der Permanganatfarbe zugegeben. Nach weiterem Kochen (1 Minute) versetzt man die gekühlte Fl. mit überschüssiger $^1/_{10}$-n. Ferroammoniumsulfatlsg. (mehr als zur Reduktion des Cr nötig ist) u. titriert mit $^1/_{10}$-n. Permanganatlsg. zurück. Die Zahl der vom Chromat oxydierten ccm Ferroammoniumsulfatlsg. gibt, mit 0,00174 multipliziert, das Gew. des vorhandenen Cr. — Best. des *Mangans* in Ggw. von Cr: Man verfährt wie oben, erhitzt aber nach Zugabe des Ammoniumpersulfats nur gerade bis zum Sieden, kühlt sofort und titriert wie oben, indem man diesmal so viel Ferroammoniumsulfat zugibt, wie

zur Reduktion von Mn und Cr nötig ist. Die Zahl der angewendeten ccm Ferroammoniumsulfat, vermindert um die Zahl der bei der Cr-Best. gebrauchten ccm, mit 0,0055 multipliziert, gibt das Gew. des vorhandenen Mn. (Chem. News **112**. 191—92. 15/10. 1915.) BUGGE.

G. Rebière, *Bestimmung kleiner Mengen von Silber durch die Cyanometrie.* Das DENIGÈSsche Verf. zur Best. des Ag in Ggw. von KJ als Indicator läßt sich bedeutend verschärfen, wenn man $^1/_{100}$-n. $AgNO_3$-Lsgg. benutzt und zur Erkennung des Endpunktes der Rk. die Eigenschaft der Kolloide — das AgJ scheidet sich unter den obwaltenden Versuchsbedingungen kolloidal aus — verwertet, das Licht zu zerstreuen. Man gibt in eine Flasche mit parallelen Flächen 100 ccm der zu titrierenden Silberlsg., setzt 10 ccm einer Lsg. aus 10 ccm $^1/_{10}$-n. KCN-Lsg., 20 ccm NH_3 und W. ad 100 ccm, sowie einige Tropfen 5%ig. KJ-Lsg. hinzu, schickt ein Bündel paralleler Lichtstrahlen durch die Fl. und titriert im verdunkelten Zimmer mit $^1/_{100}$-n. $AgNO_3$-Lsg. bis zum Auftreten der charakteristischen bläulichen Opalescenz. Von den verbrauchten ccm der $^1/_{100}$-n. $AgNO_3$-Lsg. ist $^1/_{20}$ ccm für die Endrk. in Abzug zu bringen. Die obige ammoniakalische KCN-Lsg. ist vorher unter den gleichen Versuchsbedingungen auf die $^1/_{100}$-n. $AgNO_3$-Lsg. einzustellen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 306—9. 5/6. 1915.) DÜSTERBEHN.

G. Rebière, *Über die Löslichkeit des Silberoxyds in Wasser.* Um den Einfluß des physikalischen Zustandes des Ag_2O auf dessen Löslichkeit in W. zu ermitteln, hat Vf. Silberoxyd auf folgende Weise dargestellt. — 1. Aus reiner Natronlauge u. $AgNO_3$ in verd. Lsg. — 2. Aus Barytwasser und $AgNO_3$. — 3. Aus konz. Natronlauge und frisch gefälltem, feuchtem AgCl. — 4. Aus konz. Natronlauge u. frisch gefälltem, feuchtem Silbercarbonat. Zur Best. der Löslichkeit wurde je 1 g fein pulverisiertes Oxyd mit 500 ccm sehr reinem, dest. W. 2 Stdn. bei 25, bezw. 50° ständig geschüttelt, worauf ein Teil der Fl. rasch filtriert u. auf cyanometrischem Wege (vgl. vorsteh. Ref.) titriert wurde. Die Ergebnisse (Ag_2O in 1000 ccm) sind folgende:

	Bei 25°		Bei 50°	
	mg	Gramm-Mol.	mg	Gramm-Mol.
1.	50,00	$21{,}6 \cdot 10^{-4}$	69,1	$22{,}7 \cdot 10^{-4}$
2.	51,9	$22{,}3 \cdot 10^{-4}$	71,9	$30{,}9 \cdot 10^{-4}$
3.	53,8	$23{,}2 \cdot 10^{-4}$	82,5	$35{,}5 \cdot 10^{-4}$
4.	68,6	$29{,}5 \cdot 10^{-4}$	90,4	$38{,}9 \cdot 10^{-4}$

Die Werte schwanken also ziemlich, je nach der Art des untersuchten Oxyds. Der für das Oxyd 1. bei 25° gefundene Wert stimmt mit den Angaben von BÖTTGER und von NOYES genau überein. — Zu entscheiden wäre noch, ob in allen Fällen wirkliche Lsgg. vorlagen, oder ob sich ein Teil des Ag_2O in sog. falscher Lsg. befand. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 309—12. 5/6. 1915.) DÜSTERB.

Homer Cloukey, *Die Anwendung der Davisschen Fleckenprobe zur Voruntersuchung von Kreosotölen.* Die DAVISsche Fleckenprobe wird in der Weise ausgeführt, daß 6 Tropfen der zu untersuchenden Probe auf weißes Filtrierpapier getropft werden. Man läßt an staubfreiem Orte einige Stunden liegen. Infolge Capillarität breitet sich die Fl. zentrisch auf dem Papier aus, dieses je nach Herkunft der Probe mehr oder minder färbend, während Schwebestoffe, wie Teer, Kohle oder Schmutz, einen inneren dunklen Kern bilden. Vorverss. mit reinem Kreosotöl und verschiedenen Zusätzen von Lampenruß ergaben einen hellbraunen Kreis, bei dem schon ein Zusatz von 0,005% Ruß einen eben sichtbaren schwarzen

Kern erzeugte. Abbildungen s. Original. Die Anwendung der Probe auf Kreosotöle verschiedener Herkunft ergab bei Steinkohlenteerkreosot eine charakteristische Braunfärbung mit schwarzem Kern, Wassergasteerkreosot einen schwachen Fleck mit gelbem Ring, Paraffinöl einen schmutzig grauen Ring ohne merklichen Kern, Kreosot aus Hartholzteer gab einen grünschwarzen Ring ohne Kern, Wassergasteer einen dunkelbraunen, kernlosen Ring, Steinkohlenteer einen schwarzen Ring mit tiefschwarzem Kern. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 923—24. Nov. [31/8.*] 1915. Madison, Wisconsin. Lab. f. forstliche Prodd.) GRIMME.

E. Monroe Bailey, *Die qualitative Trennung und Identifizierung einiger Oxymethylanthrachinone.* Die Isolierung der Gesamtoxymethylanthrachinone aus den fraglichen Drogen und deren galenischen Präparaten erfolgt durch Extraktion mittels sd. Bzl. Getrennt werden diese Oxymethylanthrachinone in Oxymethylanthrachinone unbestimmter Zus., in Emodin und Chrysophansäure durch aufeinanderfolgendes Ausschütteln der Benzollsg. mit 5%ig. Ammoniumcarbonatlsg., 5%ig. Sodalsg. und 5%ig. Natronlauge. Die einzelnen Fraktionen werden angesäuert, mit Ä. ausgeschüttelt und der Rückstand der äth. Lsg. mit Hilfe des F. und der Farbenrkk. identifiziert. Als Hauptunterscheidungsreaktion hat sich folgende bewährt. Zu dem betreffenden Rückstand gibt man 4—5 Tropfen konz. H_2SO_4, dann 1—2 Tropfen konz. HNO_3 und schließlich 1 Tropfen W. — Angewandt wurde diese Methode bei Chrysarobin, Rhamnus Frangula, Rhabarber, Senna und Aloe.

Die vom Vf. zur *Identifizierung von Chrysophansäure in Ggw. von Phenolphthalein* ausgearbeitete Methode leistet als allgemeine Rk. auf Oxymethylanthrachinone bessere Dienste als die BORNTRÄGERsche. Man reduziert das Gemisch von Chrysophansäure und Phenolphthalein mit Zinkstaub und verd. Natronlauge, wobei die Chrysophansäure in das Anthranol und das Phenolphthalein in Phenolphthalin übergeht. Auf Zusatz einiger Tropfen H_2O_2 wird das Anthranol sofort wieder unter Auftreten einer rosaroten Färbung oxydiert, während das Phenolphthalin unverändert bleibt.

Bei den Farbenrkk. mit H_2SO_4, HNO_3 u. W. (s. o.) gibt *Emodin* sofort mit konz. H_2SO_4 eine intensive rosarote Färbung und bei der schließlichen Verdünnung mit W. eine rosarote Lsg. oder eine solche mit einem rosaroten Stich. *Chrysophansäure* gibt dagegen mit konz. H_2SO_4 eine orangerote Färbung und bei der Verdünnung mit W. eine gelbe Lsg. und einen gelben Nd. Der in Soda l. Anteil der Aloe bildet in seinem Verhalten eine Ausnahme gegenüber dem Emodin aus Frangula, Rhabarber und Senna. Ersterer gibt mit konz. H_2SO_4 eine bräunlichrote, mit konz. HNO_3 eine gelbe Färbung, mit W. eine gelbe Lsg. Der in Ammoniumcarbonat l. Anteil ist durch eine purpurrote bis violette Färbung mit konz. H_2SO_4 charakterisiert. (Amer. Journ. Pharm. **87**. 145—54. April 1915. New Haven. Landwirtsch. Versuchs-Station von Connecticut. Analyt. Lab.) DÜSTERBEHN.

A. Clementi, *Der störende Einfluß einiger physiologisch wichtiger Substanzen auf die Farbreaktion zwischen Jod und Stärke.* Die durch kleine Jodmengen blaugefärbte Stärke wird durch *Furfurol* entfärbt. Die Schnelligkeit, mit welcher die Entfärbung stattfindet, steht in direkter Beziehung zur Furfurolmenge und in umgekehrtem Verhältnis zur Jodmenge. Wenn die Jodmenge sehr groß, oder die Furfurolmenge sehr gering ist, so findet keine Entfärbung mehr statt. Verschiedene *Proteine* (Albumine, Globuline, Pflanzenproteine, Albuminoide und Phosphoproteide) besitzen die Fähigkeit, Jodstärke mehr oder weniger rasch zu entfärben. *Glykokoll*, *Alanin*, *Leucin*, *Asparagin* zeigen diese Fähigkeit nicht, wohl aber *Tyrosin* u. *Adrenalin*. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 258—68. 15/9. 1915. Rom. Physiol. Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

D. Schenk und **H. Burmeister**, *Serologischer Nachweis von Kartoffeln und Kartoffelpräparaten.* Vff. haben nachgewiesen, daß das Kartoffeleiweiß als präcipitinogener Stoff wirkt und Präcipitine und somit ein Antiserum erzeugt. Zum Nachweise koagulierter Kartoffeleiweißstoffe, die durch Pepsinverdauung oder Überführung in Alkalialbuminat in l-Form gebracht worden waren, ist dieses Antiserum indes nicht geeignet (vgl. nachfolg. Ref.). (Apoth.-Ztg. **30**. 234. 1/5. 1915. Saarbrücken.) RÜHLE.

D. Schenk und **H. Burmeister**, *Serologischer Nachweis von Kartoffeln und Kartoffelzubereitungen.* Nach einem kurzen Überblick über bereits veröffentlichte Arbeiten über den serologischen Pflanzeneiweißnachweis bemerken Vff., daß das von ihnen zunächst hergestellte Kartoffeleiweißantiserum (vgl. vorst. Ref.) nur mit frischem Kartoffeleiweiß reagiert, bei der Unters. von Backwaren, wobei koagulierte Eiweißstoffe vorliegen, aber versagt. Es gelang indes, durch Überführung dieser Eiweißstoffe in l. Alkalialbuminate ein Kartoffelalkalialbuminatantiserum zu gewinnen, das sich gegen Alkalialbuminate der Cerealien indifferent erweist, aber sowohl mit einem aus frischen Kartoffeln gewonnenen Alkalialbuminat reagiert, als auch mit Eiweiß, das aus Kartoffelzubereitungen, wie Kartoffelflocken, gekochten Kartoffeln, Backwaren, durch geeignete Behandlung in eine reaktionsfähige Form übergeführt worden ist. Da auch natives Kartoffeleiweiß mit diesem Antiserum reagiert, so ist dieses als ein Antiserum von größerer Reaktionsbreite anzusprechen.

Zur Vorbereitung von Backwaren für die serologische Prüfung erwärmt man 10 g Brot in einem Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohre mit 1,5%ig. alkoh. NaOH 10 Minuten bei 70°, filtriert warm, verd. das Filtrat mit der gleichen Menge W. und macht gegen Lackmuspapier schwach alkal. Dann gibt man 2—3 ccm etwa 7%ig. $CuSO_4$-Lsg. hinzu, bis die Rk. gegen Lackmuspapier schwach sauer geworden ist, und schüttelt aus der stark getrübten Lsg. die Fettsäuren mit Ä. aus, wobei sich das Eiweiß zusammenballt. Die wss., das Eiweiß enthaltende Fl. läßt man durch ein Filter ab, gießt die äth. Lsg. durch die obere Öffnung des Scheidetrichters ab, spült diesen mit Ä. nach und schwemmt dann mit W. die Reste des Eiweißes aus dem Scheidetrichter auf das Filter. Nach dem Auswaschen bringt man in einem Becherglase das Eiweiß vom Filter mit einigen Tropfen $^1/_{10}$-n. NaOH in Lsg. und filtriert die bräunliche, blanke Lsg. durch ein doppeltes Filter unmittelbar in einen Dialysator. Nach 12—24 Stdn., wenn die Lsg. eine sehr schwach alkal. Rk. angenommen hat, wird die serologische Prüfung vorgenommen, über deren Ausführung, wie über alle anderen Einzelheiten das Original einzusehen ist. Man muß beachten, nicht zu geringe Mengen Eiweiß zur Unters. zu bringen, da das Kartoffeleiweiß nur einen Teil des Gesamteiweißes bildet (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 325—32. 1/11. [16/9.] 1915. Saarbrücken. Hyg.-chem. Unters.-Stelle des 21. Armeekorps.) RÜHLE.

W. Herbig, *Zur Neutralfettbestimmung in Türkischrotölen nach dem Herbigschen Acetonverfahren.* Erwiderung an WELWART (vgl. Färber-Ztg. **26**. 194 und Seifensieder-Ztg. **42**. 164; C. **1915**. I. 1093). (Färber-Ztg. **26**. 233. 1/9. 1915. SCHÖNFELD.

J. C. Brier, *Quantitative Methode zur Bestimmung von Verfälschungen in chinesischem Holzöl.* Die Methode des Vfs. beruht auf der Beobachtung, daß unverfälschtes Holzöl im Refraktometer ein äußerst charakteristisches Dispersionsspektrum zeigt (Rot-Gelb-Grün), welches bei Anwesenheit von Verfälschungen zum Teil ausgelöscht oder vollständig umgekehrt wird. Zur Bestimmung wird der *Umkehrungspunkt* benutzt. In mehreren Tabellen sind die Umkehrungspunkte fü

Verfälschungen mit den wichtigsten trocknenden Ölen festgelegt. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Die Identifizierung des Verfälschungsmittels erfolgt nach den üblichen Methoden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 953—57. Nov. [5/10.] 1015. Detroit. Michigan. Unters.-Lab. der Acme White Lead and Color Works.) GRIMME.

Luise Kalusky, *Kleinere Mitteilungen aus der Praxis.* I. Zur Glycerinbest. in Weinen nach ROTHENFUSZER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **23**. 332; C. **1912**. I. 1865). Statt des NEUBAUERschen Tiegels wird ein mit Asbest beschickter GOOCHscher Tiegel benutzt; das Lösen des Ca-Oxalats geschieht nicht im Tiegel, sondern in einem Becherglase mit der Hälfte der vorgeschriebenen H_2SO_4; dann wird wieder durch den frisch mit Asbest beschickten Tiegel filtriert und mit der anderen Hälfte H_2SO_4 und schließlich mit h. W. nachgewaschen. — II. Zur mikroskopischen Analyse von Kakao, Schokolade, Tee und Kaffee. a) Kakao (1 g) oder Schokolade (3 g) entfettet oder nicht entfettet, führt man mit 20 ccm heißem W. an, fügt 40 ccm 5%ig. KOH hinzu und erhitzt $^1/_2$ Stde. auf dem sd. Wasserbade. Dann spült man mit sd. W. in ein Becherglas von 500 ccm Inhalt, füllt dieses mit sd. W. fast auf u. läßt 1 Stde. absitzen. Der Nd. wird wiederholt mit sd. W. behandelt, bis die überstehende Fl. farblos erscheint. Dann saugt man den Nd. ohne Auswaschen möglichst trocken u. durchtränkt ihn im Porzellantiegel mit Chloralhydrat, das wenig Glycerin enthält. Nach 4 Stdn. sind die dunkeln Partikelchen hell und durchsichtig. — b) Tee (Teepulver) wird in gleicher Weise behandelt, kann jedoch auch schon ohne Aufhellung mikroskopiert werden. — c) Kaffee. Mischungen aus Bohnenkaffee mit Ersatzmitteln behandelt man wie bei a) angegeben; es lassen sich dann alle Ersatzmittel erkennen. Eine zweite, in gleicher Weise behandelte Probe beläßt man 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden W. Der Bohnenkaffee ist auch dann noch nicht völlig erweicht, läßt sich aber zu Zupfpräparaten verarbeiten, die nach Aufhellung in Chloralhydrat mikroskopiert werden können. (Ztschr. f. Unters.-Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 337—38. 1/11. [30/9.] 1915.) RÜHLE.

H. V. Arny und **C. H. Ring**, *Normalgefärbte Flüssigkeiten.* Die von den Vff. eingeführten Normalflüssigkeiten zur Festlegung und zum Vergleich von *Farbtönen* sind: angesäuerte $^1/_2$-n. Kobaltchloridlsg., angesäuerte $^1/_2$-n. Eisenchloridlsg., angesäuerte $^1/_2$-n. Kupfersulfatlsg., ammoniakalische $^1/_{10}$-n. Roseokobaltichloridlösung, ammoniakalische $^1/_{10}$-n. Ammoniumdichromatlsg., ammoniakalische $^1/_{10}$-n. Kupfersulfatlsg. Durch systematisches Mischen dieser Lsgg. lassen sich die meisten Farbentöne herstellen; die „Co-Fe-Cu"-Fll. liefern praktisch alle nötigen Nuancen Orange, Gelb und Grün, während die „Co-Cro-Cu"-Fll. die blauen, blauroten und rotblauen Farbtöne geben. Die Farben, die weder mit der „Co-Fe-Cu"-Reihe noch mit der „Co-Cro-Cu"-Reihe zu erhalten sind, können durch Mischen von $^1/_{1000}$-n. Kaliumpermanganatlsg. mit $^1/_{100}$-n. Kaliumdichromatlsg. erzielt werden. Durch Verdünnen mit W. läßt sich jede gewünschte Farbintensität herstellen. (Journ. Franklin Inst. **180**. 199—212. August. [Juni.] 1915. Columbia Univ. Coll. of Pharmacy.) BUGGE.

Joseph L. Turner und **Ralph C. Holmes**, *Bestimmung des Cineols in Eucalyptusölen.* Die Best. beruht auf der Abscheidung des Cineols in Form seiner Arsensäureverb. Man gibt 10 ccm des fraglichen Öles in eine Glasschale, möglichst mit gewölbtem Boden, von etwa 50 ccm Fassungsvermögen, die sich in fein zerstoßenem Eis befindet, setzt 10 ccm konz., etwa 85%ig. Arsensäure hinzu und rührt, bis die Abscheidung der Additionsverb. beendigt ist. Das Gemisch bleibt so-

dann 10 Minuten lang im Eis stehen. Wenn das Gemisch, wie dies bei cineolreichen Ölen der Fall ist, zu dieser Zeit eine feste M. bildet, so verrührt man diese mit reinem PAe., bis sie teigartig geworden ist, setzt aber höchstens 5 ccm PAe. hinzu. Hierauf streicht man die M. sofort auf ein gehärtetes Filter, legt auf die Salzschicht ein zweites derartiges Filter, umhüllt das Ganze mit einer Schicht porösen Filtrierpapiers und setzt es eine Minute lang dem vollen Druck einer Presse aus, diese Operation unter Wechseln der äußeren Papierschicht so oft wiederholend, bis die Schicht des Arsensäureadditionsprod. sich mittels eines Spatels leicht ablösen läßt, also völlig trocken ist. Man bringt die Additionsverb. auf einen Glastrichter, welcher in einem langhalsigen 100 ccm-Kolben hängt, dessen Hals in ccm eingeteilt ist, und spült die Verb. mit h. W., durch welche sie in ihre Komponenten zerlegt wird, in diesen Kolben hinein, stellt letzteren auf ein sd. Wasserbad, bis die Zers. beendigt ist, füllt mit W. nach, bis die Cineolschicht in den graduierten Hals des Kolbens hineingedrückt ist, kühlt auf Zimmertemp. ab und multipliziert die abgelesenen ccm Cineol mit 10.

Die obige Methode ist bei allen cineolhaltigen Ölen, deren Cineolgehalt 50% übersteigt, direkt anwendbar. Bei Ölen mit geringerem Cineolgehalt mischt man 5 ccm dieses Öles mit 5 ccm Cineol (Eucalyptol), behandelt dieses Gemisch wie oben, zieht von der gefundenen Cineolschicht 5 ccm ab und multipliziert den Rest mit 20. — Die neue Methode liefert Resultate, welche auf 2% genau sind, und übertrifft an Zuverlässigkeit die SCHIMMELsche Resorcinmethode. (Amer. Journ Pharm. **87**. 101—12. März 1915. Brooklyn, N. Y. Untersuchungslab. von BRISTOL-MYERS Co.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Kroeber, *Zur Wertbestimmung der Rhamnusrinden.* Im Anschluß an die Mitteilungen von O. TUNMANN (Apoth.-Ztg. **30**. 493; C. **1915**. II. 1219) berichtet Vf. auszugsweise über eine von ihm über den gleichen Gegenstand in Nr. 1 der „Pharm. Praxis" 1910 veröffentlichte Arbeit. Es war folgende Preisaufgabe zu lösen: Identitätsrk. für Extr. Rhamni Purshianae fluid. einschließlich der chemischen Unterscheidung der beiden Rhamnusdrogen Purshiana und Frangula und deren Fluidextrakte. Anschließend daran Unterss. über die Frage, ob die medizinische Verwendung beider Drogen und deren Präparaten weiterhin gerechtfertigt ist, bezw ob es nicht angebracht wäre, lediglich die Frangularinde in dem offizinellen Arzneischatz zu behalten. Vf. beantwortet die letztere Frage dahin, daß die Frangularinde vor der Purshianadroge bei weitem den Vorzug verdient. Dem größeren Anthrachinongehalt der Frangularinde entspricht auch eine stärkere Wrkg. dieser Droge. Ferner ist die Frangularinde bedeutend billiger, als die Purshianarinde. Auch weisen die Präparate der ersteren Droge einen besseren Geschmack auf, als diejenigen der letzteren Rinde. Die Frage, ob es eine Identitätsrk. des Purshiana fluidextraktes gibt, beantwortet Vf. im bejahenden Sinne. Das Filtrat eines Gemisches von Purshianafluidextrakt mit 10 Tln. W. gibt mit Lsgg. von Gerbsäure $FeCl_3$, $HgCl_2$, Ammoniummolybdat und Essigsäure charakteristische Rkk. (vgl Original), während das Frangulaextrakt unter den gleichen Bedingungen weit weniger reaktionsfähig ist. (Apoth.-Ztg. **30**. 605—6. 30/10.; 614—15. 3/11. 1915.) DÜSTERBEHN.

Ernst Kraus, *Zur Festigkeitsprüfung von Gespinsten und Geweben aus tierischen Fasern.* (Vgl. KERTESS, Färber-Ztg. **25**. 257; C. **1914**. II. 958.) Zur Charakterisierung der Elastizität eines Wollstoffs reicht die Best. der Festigkeit u. Dehnung beim Bruch nicht aus. Vf. empfiehlt die Verwendung des nach HARTIGschen Entwurf von DETLEV REUSCH konstruierten *Apparates*, welcher die der zunehmenden Belastung entsprechende Dehnung in Form eines Linienzuges registriert. De

App. kann durch Oskar Leuners Mechanisches Institut, Dresden, bezogen werden. (Färber-Ztg. **26**. 232—33. 1/9. 1915.) Schönfeld.

Technische Chemie.

L. H. Baekeland, *Angewandte Chemie.* Sammelbericht über den Einfluß des Krieges auf die chemische Industrie mit besonderer Berücksichtigung der Zweige welche Kriegsmaterial darstellen und derjenigen, welche bis zum Kriege vom deutschen Markte abhängig waren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 978—81. November. [31/8.*] 1915. Yonkers. New York.) Grimme.

I. F. Stone, *Der Standpunkt der chemischen Industrie in den Vereinigten Staaten am Ende des Jahres 1915.* Sammelreferat über die wichtigsten chemischen Industrien mit besonderer Berücksichtigung von Benzol, Anilinderivaten, Carbolsäure, Naphthalin, Bariumverbb., CCl_4, Säuren, Alkalien, Salzen und Oxalsäure. In allen Artikeln ist eine enorme Produktionssteigerung zu beobachten. Nach dem Kriege müssen diese Industrien durch geeignete Zollmaßnahmen geschützt werden, um rentabel weiter arbeiten zu können. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 991—93. November. [8/10.*] 1915. New York.) Grimme.

Joseph Race, *Die Behandlung von Wasser mit Hypochloriten.* Unter Hinweis auf seine frühere Arbeit hierüber (Journ. Soc. Chem. Ind. **31**. 611; C. **1912**. II. 876) berichtet Vf. über neuere Erfahrungen, die mit diesem Verf. im Großen gemacht werden konnten. Es zeigte sich zunächst, daß wichtiger als eine lange Behandlung mit Hypochlorit eine vollständige mechanische Mischung der Hypochloritlsg. mit dem zu behandelnden W. ist. Weiter wurde festgestellt, daß bereits 0,4 bis 0,5 Tle. wirksamen Chlors auf 1 Million Teile W. bei sorgfältiger Zumischung genügen, gute Ergebnisse bereits in 10—20 Min. zu gewährleisten. Die Schnelligkeit der Einw. des Cl auf die Keime wird bei Sinken der Temp. des W. vermindert. Organische Stoffe, die die Ursache von Färbung und Trübung eines W. sind, vermehren zweifellos den Betrag der zur Sterilisation erforderlichen Mengen Chlors. Weiter erörtert Vf. noch die Vorteile der Hypochloritbehandlung von W. (Abnahme typhöser Erkrankungen), die Ausführung von Anlagen zur Hypochloritbehandlung, insbesondere im Hinblick auf die Angreifbarkeit der dazu verwendeten Materialien durch Chlor, u. einige Klagen, zu denen mit Hypochloriten behandeltes W. Anlaß gegeben haben soll. (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 931—34. 30/9. [23/4.*] 1915.) Rühle.

E. Ardern und **W. T. Lockett**, *Die Oxydation von Sielwasser ohne Verwendung von Filtern.* III. Teil. (II. vgl Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 1122; C. **1915**. I. 225.) In Fortführung der früheren Arbeiten hierüber (l. c.) wird berichtet über Verss. zur Feststellung der anfänglichen Erzeugung aktivierten Schlammes, der Luftmenge, die zur vorteilhaften Durchführung des Klärungsvorganges erforderlich ist, und der Menge des Schlammes, die am vorteilhaftesten zur Verwendung gelangt. In Verbindung damit werden Verss. zur Klärung eines verd. häuslichen Sielwassers beschrieben. Die Verss. ergeben, daß das Verf. von außerordentlich praktischer Bedeutung ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 937—43. 30/9. [7/5.*] 1915.) Rühle.

Franz Erban, *Fortschritte in der Herstellung und Anwendung von Oxydationsmitteln.* (Vgl. Färber-Ztg. **23**. 185; C. **1912**. II. 647.) Zusammenfassender Bericht

über die Arbeiten auf dem Gebiete der Oxydationsmittel (*Ozon*, H_2O_2, *Persalze*, O-haltige Präparate usw.). (Färber-Ztg. **26**. 228—32. 1/9. 242—47. 15/9. 1915.) SCHÖNFELD.

Elvin H. Quinney, *Eine Untersuchung über die Gewinnung von Kalium aus Feldspat.* Untersucht wurden verschiedene alte u. neuere Aufschließungsverfahren für *Orthoklas* (Erhitzen mit überschüssigem Gips, mit Kochsalz und Schwefelsäure, mit Flußspat und Schwefelsäure, mit natürlichem Phosphat und Schwefelsäure). Die Ergebnisse zahlreicher Versuchsreihen werden in bezug auf die technische Anwendbarkeit besprochen. Nach dem amerikanischen Patent Nr. 1125007, das anhangsweise mitgeteilt wird, sollen l. Salze des Kaliums und Aluminiums aus Feldspat u. s. w. in der Weise gewonnen werden, daß man die gepulverten Mineralien mit Kalkstein bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, dann rasch abkühlt, mit verd. H_2SO_4 auslaugt und K- und Al-Sulfat aus den so erhaltenen Lsgg. isoliert. (Chem. News **112**. 189—91. 15/10. 1915. South Dakota. State School of Mines.) BUGGE.

Maximilian Toch, *Die Bariumindustrie in den Vereinigten Staaten seit dem europäischen Kriege.* Einfluß des Krieges auf die Entwicklung der amerikanischen Bariumindustrie, ihr Anwachsen und ihre Aussichten. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 993—95. Nov. [8/10.*] 1915. New York.) GRIMME.

A. V. Bleininger und **C. S. Kinnison**, *Die Zähigkeit von Porzellanmassen mit hohem Feldspatgehalt.* Vff. ermittelten den Erweichungsgrad von gebranntem Porzellan, das einem Zug von 14,5 Pfund/Quadratzoll ausgesetzt wurde, bei Tempp. zwischen 1275 und 1380° durch Messung der Längsausdehnung. Hoher Feldspatgehalt erhöht die Zähigkeit von Massen mit niedrigem Tongehalt. Bei einer Masse mit 45% Kaolin wirken 35—40% Feldspat in dem Sinne, daß die Zähigkeit abnimmt; ein höherer Feldspatgehalt erhöht die Zähigkeit wieder. Der Kieselsäuregehalt von Massen mit hohem Feldspatgehalt scheint die Zähigkeit nicht wesentlich zu beeinflussen. Massen mit hohem Tongehalt, deren einziger anderer Bestandteil Feldspat ist, zeigen eine sehr große Zähigkeit. Es werden verschiedene Zusammensetzungen von Massen angegeben, die sich durch niedrigste Plastizität zwischen 1300 u. 1345° auszeichnen. (Journ. Franklin Inst. **180**. 232—33. August 1915.) BUGGE.

Jos. Dorfner, *Verwendung keramischer Rohmaterialien und Zusammensetzung feinkeramischer Massen auf Grund der chemischen Analyse.* Eine Anzahl *Tone*, *Kaoline* und *keramische Massen* wurde zu dem Zwecke untersucht, um aus der chemischen Analyse die Segerformel zu berechnen, und dann um durch Vergleichung dieser mit jener aus der rationellen Analyse berechneten Segerformel Schlüsse auf die Anwendung der chemischen und rationellen Analyse für die Praxis zu ziehen. Die Hauptergebnisse der im Original ausführlich beschriebenen Verss. werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt. Die rationelle Tonanalyse reicht für die feinen Ton- und Massenunterss. nicht aus, weil sie keine Aufklärung über das Wesen und die wirkliche Menge der „Tonsubstanz“ und über die voraussichtliche Feuerbeständigkeit zu geben vermag, weil sie bei niederen Tonen völlig versagt und bei reinsten Kaolinen nur annähernd richtige Resultate gibt, und weil sie keine zutreffende Berechnung der Segerformel gestattet. Für die genaue Unters. der Tone und Massen ist nur die chemische Analyse geeignet. Diese weist alle Bestandteile der Tone auf und gestattet deren pyrometrische Bewertung. Die chemische Analyse führt zur Anwendung der Segerformel bei der Berechnung der Massen. Nur die Segerformel gewährt Ein-

blick in die Zus. des Flußmittelradikals, in das Verhältnis der basischen und sauren Bestandteile, in das pyrometrische Verh., in das Verhältnis der schwer schmelzbaren zu den leicht schmelzbaren Bestandteilen. Dies kann die Segerformel aber nur dann leisten, wenn sich die Bestandteile der Tone oder Massen im Zustande feinster Verteilung und vollkommener Homogenität befinden.

Die Zusammensetzung der keramischen Massen bewegt sich innerhalb der Grenzen: $2{,}5-35\,SiO_2 \cdot 0{,}5-8\,Al_2O_3 \cdot R''O$. Es gibt kein Porzellan, dessen R″O nur aus K_2O, und kein Kalksteingut, dessen R″O der Segerformel nur aus CaO besteht. Die Säuerungsstufe der Massen muß dem Verhältnis: Base: S. = 1:(1—2) entsprechen; je mehr sich die Säuerungsstufe der untersten Grenze nähert, einen desto besseren Stand zeigen die Massen im Feuer; je mehr die oberste Grenze überschritten wird, desto geringer ist die Standfestigkeit im Feuer, desto mehr tritt bei Porzellan- und Steingutmassen die Neigung zur Sprödigkeit auf usw. Die Zus. R″O der Segerformel ist von größtem Einfluß bei allen Massen. Bei sonst unveränderter molekularer Zus., bei gleicher Säuerungsstufe und Verwendung gleicher Rohmaterialien ergibt sich folgendes: A. Massen mit verglastem Scherben (Porzellan, Steinzeug): Je K_2O-reicher das R″O ist, desto niedriger, je CaO-reicher, desto höher ist die Garbrandtemp. Je K_2O-ärmer das R″O der Segerformel ist, desto plastischer ist die Masse und umgekehrt. Je K_2O-ärmer das R″O einer Porzellanmasse ist, desto größer ist die Standfestigkeit im Feuer. B. Massen mit gesintertem Scherben (Fayence, Steingut etc.): Je CaO-reicher das R″O ist, einen desto mürberen Scherben, je K_2O-reicher, ein desto festerer Scherben entsteht bei sonst gleicher molekularer Zus. und gleicher Brenntemp. Je CaO-reicher das R″O ist, desto weniger neigt die Glasur bei Steingutmassen zum Haarrissigwerden. Bei Einrechnung gleicher Mengen von weißbrennendem Ton in Porzellanmassen gilt: je weniger plastisch der Ton ist, umso weißer wird die Brennfarbe, und umso größer die Transparenz beim Garbrand ausfallen. (Sprechsaal **48**. 209—11. 17/6. 219—21. 24/6. 229—31. 1/7. 233—34. 8/7. 243—45. 15/7. 251—52. 22/7. 261—62. 29/7. 269—71. 5/8. 279—81. 12/8. 287—88. 29/8. 295—97. 26/8. 304—5. 2/9. 312—14. 9/9. 323—24. 16/9. 331—33. 23/9. 341—42. 30/9. 351—53. 7/10. 361—62. 14/10. 371—72. 21/10. 379—81. 28/10. 389—90. 4/11. 397—99. 11/11. 405—6. 18/11. 413—15. 25/11. 421—22. 2/12. 429—30. 9/12. 437—38. 16/12. 1915. Kgl. Keram. Fachschule. Bunzlau. Techn. Hochschule. München.) SCHÖNFELD.

W. Haenel, *Verfahren zur Erhöhung der Citronenlöslichkeit der Phosphorsäure in Thomasschlacken.* (Vgl. JUNG, Stahl u. Eisen **34**. 1593; C. **1914**. II. 1483.) Zum Zwecke der Erhöhung der Citronenlöslichkeit der Phosphorsäure wird auf dem Haspe Eisen- u. Stahlwerk der Sand der ausfließenden Schlacke durch ein Sandstrahlgebläse zugeführt (DRP. Nr. 67821). Die Durchmischung ist dabei besser als bei Verwendung eines Rührwerkes. Seit Einführung des Verf. ist die Citronensäurelöslichkeit 10—12% höher als früher. (Stahl u. Eisen **35**. 1051—52. 14/10. 1915. Haspe.) GROSCHUFF.

G. K. Burgess und **P. D. Merica**, *Eine Untersuchung schmelzbarer Zinnpfropfen für Dampfkessel.* (Vgl. Journ. of the Washington Academy of sciences 1 461; C. **1915**. II. 927.) Da alle versagenden Zinnpfropfen Blei und Zink als Verunreinigungen enthalten, empfehlen Vff., als Material für diese Pfropfen nur die besten Zinnsorten (Bancazinn u. a.) zuzulassen. (Journ. Franklin Inst. **180**. 827—28. August 1915.) BUGGE.

Gustav Glaser, *Eine Korrektionstabelle für Zuckerfabrikschemiker nebst einigen zuckertechnischen Formeln.* Da infolge der Einw. der Temp. auf die D. bei Ab-

lesung der Ballinggrade aus der D. einer Zuckerlsg. üblicher Konzentration eine Korrektur erforderlich ist, gibt Vf., um deren Vornahme zu erleichtern, eine Korrektionstabelle. Weiterhin werden Formeln abgeleitet, die für zuckertechnische Berechnungen im Betriebe von Vorteil sind. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **44**. 391—98. Grusbach.) RÜHLE.

E. Weinwurm, *Die Verwendung von Rohrzucker in den österreichischen Brauereien.* Hinweis auf zwei Erlasse des österreichischen Finanzministeriums über die Verwendung von Rohrzucker in Brauereien im Anschluß an eine frühere Arbeit des Vfs. (Chem.-Ztg. **39**. 601; C. **1915**. II. 766). (Chem.-Ztg. **39**. 833. 30/10. [20/8.] 1915. Brünn.) JUNG.

Eugen Seel und **Albert Sander**, *Beiträge zur Kenntnis militärischer Bekleidungsstücke. I. Chemische und mikroskopische Untersuchungen feldgrauer Stoffe.* In Fortsetzung und Ergänzung früherer Unterss. (Veröffentl. d. Mil.-San.-Wesens **1914**. 103; Ztschr. f. angew. Ch. **26**. III. 47) haben Vff. die ungleichmäßige Luft- und Wetterechtheit der feldgrauen Stoffe näher untersucht. Sie ist allein auf die verschiedenen Färbeweisen der feldgrauen Melangen zurückzuführen, im Gegensatz zu der geringen Haltbarkeit der feldgrauen Tuche, die wohl hauptsächlich in der Art der Verarbeitung u. Färbung, später auch noch in den durch die Unterbindung der Wollzufuhr verschlechterten Rohstoffen zu suchen sein dürfte. Vff. besprechen eingehend eine größere Zahl von Rkk. zur Erkennung der verschiedenen, jeweils in Anwendung gekommenen Färbeweisen und fassen die Ergebnisse in Tabellen zusammen. Ausgezeichnete Dienste leistete hierfür auch die mikroskopische Unters. der Tuche. Die besprochenen Verff., derentwegen das Original einzusehen ist, dürften genügen, um ein Feldgrau nach seiner Herkunft zu beurteilen und Grundlagen abzugeben für die Frage, welche Färbungen hinreichende Gewähr für gute Tragechtheit (Licht- u. Wetterechtheit) bieten. (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 457 bis 463. 23/11. [15/9.] 1915. Stuttgart.) RÜHLE.

Bernhard C. Hesse, *Teerfarbstoffe und Paiges Gesetzantrag.* Kritische Besprechung des PAIGEschen Gesetzantrages betreffend die Revision der amerikanischen Patentgesetzes mit besonderer Berücksichtigung der Teerfarbenindustrie. Vf. hält den Antrag in seiner jetzigen Fassung für ungeeignet. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 963—74. November. [4/10.*] 1915. New York. City.) GRIMME.

H. E. Stonebraker, *Teerfarbstoffe und Paiges Gesetzantrag.* Einwände gegen die Ausführungen HESSES (vgl. das vorsteh. Ref.) nebst einer Antwort HESSES. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 974—77. 977—78. November. [4/10.*] 1915. Rochester. New York.) GRIMME.

Wilhelm Ostwald, *Über Farblacke und Füllfarben.* Um Farbstoffe, welche in W. oder anderen Bindemitteln l. sind, für Pigmentzwecke geeignet zu machen, pflegt man sie durch ein Fällungsmittel in eine unl. Verb. überzuführen. Wegen des großen Färbevermögens wird häufig noch ein Verdünnungsmittel (ein Überschuß des Fällungsmittels oder ein fremder dritter Stoff) zugesetzt, wodurch ein neuer Typus von Pigmenten von anderem Aussehen u. Mk. entsteht. Vf. schlägt vor, nur die ersteren, homogen erscheinenden Gebilde aus Farbstoff und Fällungsmittel als „*Farblacke*“, die anderen, heterogen erscheinenden, aus Farblack und einem Träger des Farbstoffs bestehenden Stoffe als „*Füllfarbstoffe*“ zu bezeichnen. Als Farbstoffträger kann man jeden weißen Farbstoff verwenden. Als besonders ge-

eignet für die *wissenschaftliche Grundlage eines rationellen Farbatlasses* hat sich nach Verss. des Vfs. *Lithopon* erwiesen. Durch Mischungen desselben mit Schieferschwarz und Ocker lassen sich die verschiedenen Abstufungen des n. Grau, durch Mischungen mit reinem Farbstoff die verschiedenen ungebrochenen Farbtöne, durch Mischung aller drei Komponenten die gebrochenen oder trüben Farben erhalten. Um etwa gleich weite Abstufungen der Farbtiefe (gemessen im Halbschattenfarbenmesser) zu erzielen, muß man die Menge des Pigmentes in der Gesamtmenge der Mischung nach einer geometrischen Reihe ändern. Dies gilt genau jedoch nur für mittlere Mischungsgebiete. Nimmt man als Koordinaten die Logarithmen der Konzentration des reinen Farbstoffs und die Helligkeit, so erhält man eine langgestreckte S-förmige Kurve; nimmt man auch für die Helligkeit den Logarithmus derselben, so erscheint die Kurve geradlinig.

In der Technik wird als Farbstoffträger bei den Füllfarbstoffen Bariumsulfat, und zwar nicht das gefällte Prod., sondern gemahlener natürlicher Schwerspat bevorzugt (nur bei öligen Bindemitteln wird Bleiweiß oder Zinkweiß gewählt). Diese Wahl läßt sich durch Best. der Helligkeit einer Farbe auf verschiedenen Trägern wissenschaftlich begründen. Bei 14 untersuchten Trägern nahm die Helligkeit von $^1/_4$% Methylviolett in folgender Reihe zu, bezw. die Farbtiefe ab: Schwerspat, schweres gefälltes $CaCO_3$, Gips, gebrannter Gips, Schwerspat + Kaolin (1:1), leichtes gefälltes $CaCO_3$, Bleiweiß, gefälltes feuchtes $BaSO_4$, Kaolin, Kreide, gefälltes trockenes $BaSO_4$, Lithopon, Zinkweiß, $MgCO_3$. Für die Farbtiefe eines Füllfarbstoffs ist in erster Linie das Deckvermögen des Trägers maßgebend, derart, daß die Farbtiefe sich umgekehrt wie die Deckfähigkeit (bezogen auf die Gewichtseinheit) verhält; die Deckfähigkeit (Deckvermögen) ist einerseits vom Brechungskoeffizienten des Stoffes im Verhältnis zu dem Mittel, in dem er sich befindet (Luft, Bindemittel), abhängig, andererseits von der Korngröße (vgl. mkr. Bilder im Original). Daneben beeinflussen die Träger auch den Farbton, wie eine dem Original beigefügte Farbentafel am Beispiel des Methylvioletts zeigt, da die Träger selbst nicht alle rein weiß sind. Durch Zusatz von Temperaöl wird die Helligkeit der Füllfarbstoffe stärker als durch Leim herabgesetzt. (Kolloid-Zeitschrift **17**. 65—78. September/Oktober [21/8.] 1915. Großbothen.) GROSCHUFF.

B. J. Eaton und **J. Grantham**, *Vulkanisationsversuche mit Plantagenparakautschuk. Die Ursache der Variabilität.* Die Ausführung der Verss. und ihre Ergebnisse werden eingehend erörtert. Verwendet wurde Rohkautschuk, der von den Vff. selbst aus Latex hergestellt worden war. Nicht von den Vff. gewonnener Rohkautschuk wurde nur zu Vergleichszwecken herangezogen. Es zeigt sich, daß die beträchtlichen Unterschiede selbst bei bestem Parakautschuk sowohl gleicher, als auch verschiedener Herkunft, weniger auf den mechanischen Eigenschaften des Vulkanisierten Kautschuks beruhen, als in erster Linie auf der Art der Vulkanisation und dem Verhalten des Kautschuks dabei; sie ist abhängig von der Ggw. eines nichtkautschukartigen Stoffes im Latex — vielleicht eines Proteins oder eines anderen organischen Stoffes — oder eines Zersetzungsprod. eines solchen, das wie ein Katalysator beschleunigend wirkt. Dieser Stoff kann als solcher schon im Latex vorhanden sein, und die Menge, in der er im Rohkautschuk vorkommt, hängt von der Art der Behandlung u. Koagulation des Rohkautschuks ab, oder er bildet sich darin durch Zers. im Laufe der Gewinnung des Rohkautschuks aus dem Latex. Wegen der Einzelheiten der Erörterungen, die chemisches Gebiet meist nicht berühren, sei auf das Original verwiesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 989—99. 15. 10. 1915.) RÜHLE.

P. W. Tompkins, *Mitteilungen über die Eucalyptusölindustrie in Californien.* Vergleichende Destillationsverss. ergaben, daß mit dem Alter der Bäume der Ge-

halt der Blätter an ätherischem Öl steigt, so z. B. ergaben Blätter eines einjährigen Baumes 0,09%, 5-jährig 0,21%, 30-jährig 0,84%. Aber auch die chemischen Eigenschaften und die Güte des Öles ändern sich mit dem Lebensalter der Bäume, vor allem steigt die D. und damit korrespondierend die Löslichkeit in 70%igem A. Nachstehend Mittel- und Grenzzahlen selbstgewonnener californischer Öle, sowie Handelsöle aus Californien und Australien:

	Californische Öle		Tasmaniaöl	Austral. Handelsöl
	Grenzwerte	Mittelwerte		
$D.^{25}$	0,901—0,909	0,906	0,9123	0,913
$[\alpha]_D^{25}$	+11,4° bis +7,0°	+8°	+3,9°	+9,2°
Löslichkeit in 70%ig. A. (Gew.-%)	1,7—1.4	1,5	1,2	1,5
„ „ „ „ (Vol.-%)	35—13	15	8	?
Cineolgehalt	47—54	52	54	ca. 50
Phellandrenprobe	negativ	negativ	negativ	negativ

Die Rentabilität der Ölgewinnung für Californien wird besprochen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 995—97. Nov. [26/4.] 1915. San Francisco. Lab. von Curtis und Tompkins.) Grimme.

Robert Marchand, *Beziehungen zwischen Konstitution und Geruch.* Vf. bespricht die Bedeutung der für die Geruchswirkung der *Riechstoffe* maßgebenden Gruppen. Die Ergebnisse seiner Betrachtungen faßt Vf. folgendermaßen zusammen: Riechstoffe sind Verbb., welche O als Kuppelatom enthalten. Ein zweites HO- oder COOH-O-Atom setzt die Geruchswrkg. herab, resp. hebt sie ganz auf. Die Anziehung zweier O-Atome des Mol. wird durch in ihrer Nähe sich befindende CH_3-Gruppen aufgehoben und damit ihre Geruchlosigkeit. Stark riechende Verbb. enthalten doppelt gebundenen O. Die für Riechstoffe ungünstige Bindung von 2 O-Atomen ist für die desinfizierende Wrkg. am günstigsten. N u. O beeinflussen ihre freien Valenzen in dem Sinne, daß die Giftwrkg. herabgesetzt wird. Die Wrkgg. sind auf freie Valenzen zurückzuführen. (Deutsche Parfümerie-Zeitung **1**. 223—24. 20/9. 243—45. 10/10. 287—88. 15/11. 1915.) Schönfeld.

J. H. Lester, *Das Weichmachen von Baumwollgeweben mit Säure.* Vf. bespricht kurz an Hand einiger Verss. die Verhältnisse, die bei der Säurebehandlung zu berücksichtigen sind, und deren Wirksamkeit. (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 935 bis 936. 30/9. [7/5.*] 1915.) Rühle.

Fr. Fichter und **Emil Müller**, *Die Erschwerung der Seide mit Stannichlorid als chemische Reaktion.* Die in der Chem.-Ztg. **38**. 693; C. **1914**. II. 668 mitgeteilten Versuchsergebnisse werden ausführlich beschrieben. Die Stannichloridbäder ändern ihre Zus. bezüglich des Verhältnisses Sn : Cl auch nach wiederholter Verwendung zur Seidenerschwerung nicht, sie erleiden nur eine Konzentrationsabnahme. Daraus geht hervor, daß die Seide $SnCl_4$ als solches aufnimmt, und daß erst beim Waschen B. von Zinnsäure durch Hydrolyse eintritt. Die mit $SnCl_4$ in Bzl. angestellten Verss. (vgl. l. c.) haben ergeben, daß die Menge des durch die Seide aufgenommenen Salzes von der Konzentration der Lsg. unabhängig ist. Um neben der spezifischen Affinität der Seidenfaser zum $SnCl_4$ auch die spezifische Affinität des $SnCl_4$ zur Seide nachzuweisen, haben Vff. Vergleichsverss. mit $SnBr_4$ und SnJ_4 in Xylol angestellt. Die Affinität des $SnCl_4$ zur Seidenfaser ist weit größer als die von $SnBr_4$ und SnJ_4. Auch beim Arbeiten in wss. Lsg. läßt sich

nachweisen, daß eine Verb. der Seidenfaser mit $SnCl_4$ entsteht: die Konzentration der durch den Seidenstrang eingesaugten Lsg. ist höher als die Sn-Konzentration des Hauptvorrates (vgl. auch HEERMANN, Chem.-Ztg. **35**. 829; C. **1911**. I. 917). — *Verb. von Alanin mit $SnCl_4$*, $Cl_4Sn,[CH_3 \cdot CHNH_2COOH]_4$, unl. in Bzl., ll. in W. und A., hygroskopisch. — *Verb.* $(C_9H_{11}NO_3)_4 \cdot SnCl_4$, erhalten durch Erhitzen von *Tyrosin* mit $SnCl_4$ in Bzl. auf 160°; glasartig. — *$SnBr_4$* bildet mit *Alanin* eine *Verb.* $SnBr_4(CH_3 \cdot CHNH_2COOH)_4$, glasartig. Die Reaktionsfähigkeit des $SnBr_4$ ist aber geringer. Auch *SnJ_4* veranlaßt in Ggw. von Xylol bei höheren Tempp. das Glasigwerden der Alaninkrystalle; normale Additionsprodd. konnten aber nicht erhalten werden. Der günstige Einfluß der höheren Temp. auf die Anlagerung von $SnCl_4$ konnte mit Fibroin festgestellt werden. Die $SnCl_4$-Aufnahme aus der Benzollsg. betrug 6,96%, bei 140° 34,52%. Daß die Additionsverbindungen der Aminosäuren mit $SnCl_4$ auch in wss. Lsg. entstehen können, wurde qualitativ folgendermaßen nachgewiesen. Übergießt man *Glykokoll* oder *Alanin* mit A. oder Essigäther oder Eg. (worin die Aminosäuren unl. sind), so erfolgt Lsg., sobald man $SnCl_4$ zugibt und erwärmt. 1 Tl. *Tyrosin* ist in 2454 Tln. W., jedoch bereits in 14,6 Tln. einer 16,6%ig. wss. $SnCl_4$-Lsg. l. Die Auffassung der Additionsverbb. als Einlagerungsverbb. ist verfrüht und muß erst durch physikalisch-chemische Unterss. gestützt werden. — Verss. bezüglich des Phosphatprozesses ergaben, daß die Aufnahme von Na-Phosphat durch Zinnsäuregel als Adsorption verläuft, daß eine auffallende Bevorzugung bestimmter chemischer Verbb. vorliegt, und daß gerade Phosphorsäure und l. Phosphate mit Vorliebe adsorbiert werden, wobei sich die Salze ohne hydrolytische Spaltung als Ganzes anlagern. (Färber-Ztg. **26**. 253—57. 1/10. 274—78. 15/10. 289—91. 1/11. 1915. Anorgan. Abt. Chem. Anstalt Basel.) SCHÖNFELD.

William R. Rankin, *Ein Verfahren zum Härten von gewöhnlichem Filtrierpapier.* Ein der Handelsmarke SCHLEICHER & SCHÜLL Nr. 575 sehr ähnliches Prod., welches noch rascher filtriert als jenes, wird durch folgende Arbeitsweise erhalten. Bestes Filtrierpapier wird sehr kurz in konz. HNO_3, D. 1,42, getaucht, rasch abtropfen gelassen und in fließendem W. gewaschen. Hierauf wird das Papier in etwa 0,5%ig. NH_3 gelegt, um den Rest der S. zu neutralisieren, dann in fließendem W. gewaschen, zuerst zwischen Fließpapier und schließlich bei 100° getrocknet. Die obige Behandlung wird sodann noch einmal wiederholt. Zu beachten ist, daß das Papier bei dieser Härtung etwas schrumpft. (Pharmaceutical Journ. [4] **41**. 36. 10/7. 1915. London W. C. Lab. von HARRISON & SELF.) DÜSTERBEHN.

James R. Withrow, *Die chemische Technik der Hartholzdestillationsindustrie.* Besprechung der bei der Dest. von Hartholz in Frage kommenden chemisch-technischen Verff. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 912—13. November [31/8.*] 1915. Columbus. Univ. für Ohio.) GRIMME.

S. F. Acree, *Die Aufgaben der Chemie zur Ausnutzung des Holzes.* Besprechung der Ausnutzungsmöglichkeiten von Holz, wie Dest., Extraktion, Alkoholgewinnung, Papier- und Zellstoffabrikation, sowie die Holzkonservierung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 913—15. November [31/8.*] 1915. Madison. Lab. für Forstprodd. der Wisconsin-Univ.) GRIMME.

H. K. Benson und **Marc Darrin**, *Die Ausbeute an Nebenprodukten bei der zersetzenden Destillation einiger Coniferen des Westens.* Vergleichende Beststt. der Ausbeute an Terpentin und Leichtöl, Teer, Holzalkohol, Calciumacetat und Holzkohle ausgeführt mit Holzabfällen der Douglas-, Gelb- und Hemlockfichte. Betreffs

Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 916—18. November [31/8.*] 1915. Seattle. Lab. für Forstprodd. der Univ. von Washington.) GRIMME.

H. K. Benson und **Herbert N. Crites**, *Die Anwendung von Ammoniumhydroxyd zur Extraktion von Harz aus Holz.* Auf Grund umfassender Verss. kommen Vff. zu dem Schlusse, daß eine fünfstündige Einw. einer 5%ig. NH_3-Lsg. aus harzigem Holz bei 70° das Harz fast quantitativ extrahiert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 918—20. November [31/8.*] 1915. Seattle. Lab. für Forstprodd. der Univ. von Washington.) GRIMME.

Roy C. Judd, *Entfärbung von Ahorn in der Röste.* Die Entfärbung von Ahornholz in der Röste scheint auf enzymatischen Vorgängen zu beruhen, und zwar scheinen Oxydasen in Frage zu kommen, da nur bei der Dämpfung in Ggw. von viel Luft die Entfärbung eintrat. Ggw. von H_2O_2, CO und SO_2, sowie Dämpfung in Abwesenheit von Luft verhindern die Entfärbung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 920. November [31/8.*] 1915. Madison. Wisconsin. Lab. für Forstprodd.) GRIMME.

F. W. Kressmann, *Die Herstellung von Äthylalkohol aus Holzabfällen. II. Die Hydrolyse von Weißfichtenholz.* (I. Mitt. vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 625; C. **1914**. II. 1129.) Eingehende Betriebsverss. ergaben, daß die höchsten Ausbeuten erhalten werden bei einem Kochdruck von 7,5 Atmosphären, einer Kochdauer von 20 Min., einem Verhältnis von 125 W. zu 100 Holz u. 2,5 S. zu 100 Holz. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 920—22. Nov. [31/8.*] 1915. Madison, Wisconsin. Lab. f. Forstprodd.) GRIMME.

F. W. Kressmann, *Die Herstellung von Äthylalkohol aus Holzabfällen. III. Westlärchenholz als Rohmaterial.* (II. Mitt. vgl. das vorst. Ref.) Das Holz der Westlärche (Larix occidentalis) eignet sich gut zur Alkoholgewinnung, wenn auch die Ausbeute hinter der Weißfichte etwas zurückbleibt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 922—23. Nov. [31/8.*] 1915. Madison, Wisconsin. Lab. für Forstprodd.) GRIMME.

Bailey Tremper, *Die Destillation von Holz der Douglasfichte bei hohen Temperaturen.* Vergleichende Destillationsverss. mit Holzstücken u. Holzabfällen. Betreffs der Gasaubeuten sei auf das Original verwiesen. Die als Nebenprodd. erhaltene Holzkohle eignet sich gut zur Herst. von Wassergas. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 926—27. Nov. [31/8.*] 1915. Auburn, Washington. Auburn Gas Co.) GRIMME.

John E. Teeple, *Die Verwertung von Fichtenholzabfällen.* Sammelreferat über die verschiedenen technischen Verff. zur nutzbringenden Verwertung von Fichtenholzabfällen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 929—30. Nov. [31/8.*] 1915. New York.) GRIMME.

Walter F. Rittman, *Thermale Reaktionen von Petroleumkohlenwasserstoffen in Dampfform.* In Verfolg früherer Arbeiten (vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 626; C. **1914**. II. 549) bespricht Vf. die thermalen Rkk., welche im sogen. „Cracking"-Prozeß verlaufen. Als einzig klarer Gleichgewichtszustand kommt nur die B. von Kohle in Frage. Sie ist das Endprod., u. ihre B. ist proportional des C-Gehaltes des Ausgangsmaterials. Viscosität u. D. der Destillate sind schlecht in Einklang zu bringen mit den Konstanten des Ausgangsmaterials. Die B. von aromatischen KW-stoffen findet vor allem bei höheren Tempp. und hohem Druck, die von Gasolin (niedrigsiedenden KW-stoffen mit geringer D.) bei mittleren und niederen

Tempp. und hohem Druck statt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 945—53. Nov. [8/9.] 1915. Pittsburgh. Chem. Section of Petrol. Div. des U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

Ludwig Paul, *Über die Einwirkung von Schwefel auf Vaselin.* Bei der Einw. von S auf Vaselin bei 250—300° bildet sich ein schwarzes, feines Pulver (VS). Die Lösungsfähigkeit der geschmolzenen Vaseline für S beginnt bei 80°. Bei höherem Erhitzen tritt lebhafte Rk. ein unter H_2S-Entw. Mittels Petroleum konnte das Reaktionsprod. in VS und in einen braunschwarzen Körper, VSL, leichter l. als VS, getrennt werden. Während die VSL-Lsg. in Petroleum die Haarsubstanz blond bis braun zu färben imstande ist, verhalten sich VS-Lsgg. vollständig negativ. VSL stellt wohl die erste Phase der Einw. von S auf Vaseline dar. VS ist als ziemlich S-frei anzunehmen. Beim Schmelzen von VS mit Kolophonium tritt kein H_2S auf (*Kolophonium* weist die geringsten Mengen *S* auf); es ist unl. in NaOH und konz. H_2SO_4; löst sich teilweise beim Auskochen mit Vaselin, Kolophonium und Petroleum. VSL unterscheidet sich scharf von VS, besitzt möglicherweise vaselinähnlichen Charakter und ähnelt den Ichthyolpräparaten. (Seifensieder-Ztg. **42**. 868—69. 13/10. 886—87. 20/10. 1915. Straßburg i. E.) SCHÖNFELD.

Paul Gödrich, *Über die Lichtempfindlichkeit der Petrolasphalte.* Einige Rückstände der Petroleumdest. erwiesen sich in ähnlicher Weise wie natürliche Asphalte als lichtempfindlich, u. zwar die paraffinfreien Prodd.; weiche u. halbfeste Petrolasphalte gaben belichtet kein Bild. Bei der Sulfurierung mit S_2Cl_2 nahmen die Rückstände bis zu 12% S auf u. erfuhren dadurch eine Härtung. Während bei den natürlichen Asphalten durch die Sulfurierung eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit erzielt wird, ging diese Eigenschaft bei den Petrolasphalten durch die Sulfurierung gänzlich verloren. (Chem.-Ztg. **39**. 832. 30/10. 1915. Photochem. Lab. der K. K. Graphischen Lehr- u. Versuchsanst. Wien.) JUNG.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 289314 vom 24/12. 1912. [15/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 283356; C. **1915**. I. 946.)

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zum Färben mit Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß die Reduktion des Küpenfarbstoffs in Ggw. von Alkali vorgenommen und die alkal. Lsg. der Leukoverb. mit Metallsalzen versetzt wird, deren Menge die zur Erzielung schwach saurer Küpen notwendigen nicht übersteigt, worauf die Färbung in der Suspension des gefällten Metalleukosalzes vorgenommen wird.

Kl. 10b. Nr. 289205 vom 11/12. 1913. [9/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 271785; C. **1914**. I. 1316.)

Carlos Bonet Duran, Barcelona, Spanien, *Verfahren der Herstellung von Brennstoffbriketten unter Anwendung eines Lösungsmittels für die Bitumina.* Es gelangt an Stelle des Schwefelkohlenstoffs Rohbenzol in fein verteiltem Zustande zur Anwendung.

Kl. 10b. Nr. 289425 vom 16/4. 1914. [28/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 271785; C. **1914**. I. 1316.)

Carlos Bonet Duran, Barcelona, Spanien, *Verfahren der Herstellung von Brenn-*

stoffbriketten unter Anwendung eines Lösungsmittels für die Bitumina, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des Schwefelkohlenstoffs die Vorläufe der Benzolfabrikation in fein verteiltem Zustande zur Anwendung kommen. Wie bei dem Verf. des Hauptpat. wird das Lösungsmittel, während des Durchmischens des Brikettiergutes vor dem Brikettieren fein verteilt, z. B. dampfförmig, zugeführt.

Kl. 12i. Nr. 289065 vom 7/12. 1912. [2/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 257715; C. **1913**. I. 1245.)

Raoul Pierre Pictet, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial gasförmige KW-stoffe natürlichen oder künstlichen Ursprungs verwendet. Wie bei dem Verf. des Hauptpatents führt man den KW-stoffen bei einer Temp. von 1200—1350° 18,1 Grammcalorien für je 16 g Gas zu. Die Rk. kann dadurch erleichtert werden, daß Wasserdampf oder Sauerstoff oder beide zusammen dem zu zerlegenden Gase zugeführt werden.

Kl. 12i. Nr. 289207 vom 24/1. 1915. [9/12. 1915].

Wilibald Näher und **Martin Nöding**, Pforzheim, Baden, *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Wasserdampf und Eisenspänen*, dadurch gekennzeichnet, daß Späne aus Gußeisen Verwendung finden, bei deren Herst. der die Gußeisenspäne erzeugende Stahl unter einem stumpfen bis höchstens rechten Winkel, gebildet aus der Schneide des Stahles und dem entgegeneilenden, zu bearbeitenden Gußstück, dieses letztere angreift.

Kl. 12i. Nr. 289245 vom 30/7. 1914. [9/12. 1915].

Gustav Fester, Breslau, *Verfahren zur Gewinnung vanadinreicher Niederschläge*, dadurch gekennzeichnet, daß man saure, vanadinhaltige Lsgg. bis zur dreiwertigen Stufe des Vanadins reduziert und dieses durch Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate starker Basen fraktioniert zur Ausfällung bringt.

Kl. 12i. Nr. 289562 vom 13/12. 1912. [3/1. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 286751; C. **1915**. II. 638.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Stickstoffoxyden und Ammoniak*. Bei dem Verf. des Hauptpat. zur Gewinnung von *Stickstoff* neben *Stickstoffoxyden* durch Verbrennung von *Ammoniak* in atmosphärischer Luft ist der Sauerstoff im reagierenden Luftammoniakgemisch bei hoher Ammoniakkonzentration nicht im Überschuß vorhanden, so daß nach der Gewinnung von Stickoxyd und höheren Stickstoffoxyden reiner Luftstickstoff erhalten wird. Eine schädliche Überhitzung des Gasgemisches kann durch Zumischung eines indifferenten Gases, z. B. einer gewissen Menge des bei dem Verf. selbst gewonnenen Stickstoffs, vermieden werden.

Kl. 12i. Nr. 289563 vom 23/4. 1913. [3/1. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 286751; früheres Zus.-Pat. 289562; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Stickstoffoxyden und Ammoniak*. Es wurde gefunden, daß man unter Innehaltung des für das Hauptverf. wesentlichen Verhältnisses von Ammoniak und Sauerstoff, auch Verbrennungsluft mit höherem Sauerstoffgehalt verwenden kann, als der Zus. der atmosphärischen Luft entspricht. Ersetzt man die Verbrennungsluft etwa bis zur Hälfte durch Sauerstoff, so besteht keine Explosionsgefahr, wie z. B. bei der Mischung von 12,3 Raumteilen Ammoniakgas mit 40 Raum

teilen Luft und 10 Raumteilen Sauerstoff. Bei weiterer Zurückdrängung der Luft und steigendem Gehalt an Sauerstoff wird das Ammoniak-Luft-Sauerstoffgemisch brennbar, u. Maßnahmen gegen das Zurückschlagen der Flamme in die Mischgefäße sind erforderlich. Bei Anwendung von höheren Drucken erhält man *Stickstofftetroxyd* direkt und ohne Tiefkühlung in fl. Zustande.

Kl. 12k. Nr. 289162 vom 12/6. 1914. [15/12. 1915].

„Phönix" Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Gelsenkirchen, *Verfahren zum Aufarbeiten der Abfallschwefelsäure bei der Benzolfabrikation unter Vermischung derselben mit ammoniakhaltigem Wasser.* Es wird die unverd. S. gleichzeitig mit Ammoniakwasser und verbrauchtem Benzolwaschöl, Teeröl oder Steinkohlenteer zusammengemischt, so daß eine zur unmittelbaren Verwendung geeignete Ammoniumsulfatlauge hoher Konzentration einerseits und ein schwefelsäurefreies, unmittelbar benutzbares Teerprod. anderseits erhalten wird.

Kl. 12r. Nr. 289524 vom 2/12. 1914. [3/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 289162; s. vorsteh. Ref.)

„Phönix" Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Gelsenkirchen, *Verfahren zum Aufarbeiten der Abfallschwefelsäure bei der Benzolfabrikation unter Vermischung derselben mit ammoniakhaltigem Wasser*, darin bestehend, daß zunächst eine Mischung von Abfallsäure mit Teeröl oder verbrauchtem Waschöl oder Steinkohlenteer vorgenommen, dann dieser Mischung Ammoniakwasser, in dem zum mindesten ein Teil des Ammoniaks an Salzsäure gebunden ist, zugesetzt und hierauf Wasserdampf eingeleitet wird, wodurch die flüchtigen Bestandteile, Benzol und Homologen und Salzsäure, abdestilliert und gewonnen werden.

Kl. 12k. Nr. 289300 vom 20/6. 1914. [17/12. 1915].

Chemische Fabrik Brugg A.-G., Brugg, Schweiz, *Verfahren zum Trocknen von geschleudertem Ammoniumbicarbonat auf chemischem Wege.* Das Verf. beruht auf der Rk. zwischen Wasserdampf, Ammoniak und Kohlensäure, indem man dem geschleuderten Ammoniumbicarbonat in einem geschlossenen Rührwerkapparat genügend Ammoniak und Kohlensäure zuführt, um aus der gesamten noch im Ammoniumbicarbonat befindlichen Wassermenge Ammoniumbicarbonat aufzubauen nach der Gleichung: $H_2O + NH_3 + CO_2 = NH_4HCO_3$. Die chemische Zus. des Salzes wird hierbei nicht verändert.

Kl. 12o. Nr. 289133 vom 3/4. 1914. [9/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 284790; C. **1915**. II. 251.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dichloranthracenhexachlorid und Dichloranthracenoctochlorid.* Es werden *Anthracen* oder *9,10-Dichloranthracen* bei Ggw. von Jod in Sulfurylchlorid chloriert und die Reaktionsprodd. durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt. Das Octochlorid bleibt ungel., während sich das Hexachlorid in Sulfurylchlorid löst.

Kl. 12o. Nr. 289157 vom 22/2. 1914. [7/12. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Destillation von Aluminiumäthylat.* Es wurde gefunden, daß man *Aluminiumäthylat* bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren kann, wenn man dafür Sorge trägt, die Aluminiumäthylatdämpfe weiterer Überhitzung rasch zu entziehen. Verwendet man z. B. ein niederes, auch im oberen Teil genügend heiß gehaltenes Destillationsgefäß, so daß eine Abkühlung und Kondensation im oberen Teil nicht eintritt, so geht das Aluminiumäthylat bei etwa 320° als wasserklare, schnell erstarrende Fl.

unzersetzt über; es wird so ein Prod. von gleicher Reinheit und mit gleicher Ausbeute wie bei der Vakuumdest. erhalten.

Kl. 12o. Nr. 289182 vom 17/7. 1914. [9/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 284998; früheres Zus.-Pat. 284999; C. **1915.** II. 295.)

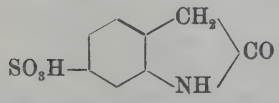
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer in Wasser leicht löslichen Silberglykocholatverbindung.* Es wurde gefunden, daß man die l. Ammoniaksilberglykocholatverb. in bequemer Weise erhält, wenn man an Stelle der Einw. von Silberoxyd auf Glykocholat bei Ggw. von Ammoniak Silbersalze mit Glykocholaten, ebenfalls bei Ggw. von Ammoniak, zur Umsetzung bringt.

Kl. 12o. Nr. 289342 vom 13/12. 1913. [16/12. 1915].

Bauer & Co., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Präparaten aus Zuckerarten und Formaldehyd*, dadurch gekennzeichnet, daß *Milchzucker* unter Zusatz von *Glucose* geschmolzen und mit gasförmigem *Formaldehyd* behandelt wird.

Kl. 12p. Nr. 289028 vom 15/10. 1913. [2/12. 1915].

Julius Hausmann, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von oxindol-p-sulfosaurem Natrium*, darin bestehend, daß man *Phenylessigsäure* bei Tempp. zwischen 70 u. 150° mit der 3—5-fachen Menge Schwefelsäure von 66° Bé. sulfiert, die Sulfosäuren nitriert, die Nitrosulfosäuren reduziert und das Reduktionsprod., falls die Reduktion nicht in Ggw. freier S. ausgeführt wurde, nachträglich mit Mineralsäure behandelt. Die neutralen u. die sauren Alkalisalze der Sulfophenylessigsäuren stellen in W. außerordentlich ll. Körper dar. In kochendem 90%ig. Äthylalkohol ist das neutrale Natriumsalz der *p-Sulfophenylessigsäure* swl., hingegen das neutrale Natriumsalz der *o-Sulfophenylessigsäure* sll. Die sauren Natriumsalze der Sulfophenylessigsauren zeigen die gleichen Lösungsverschiedenheiten gegenüber konz. Kochsalzlsg. in der Kälte. Aus seiner h. Lsg. in konz. Kochsalzwasser krystallisiert das saure Natriumsalz der p-Sulfophenylessigsäure in langen Nadeln aus. Auch die sauren Natriumsalze der *Nitrosulfophenylessigsäuren* stellen in W. sll. Stoffe dar. Sie sind schwach gelblich gefärbt. Ihre Trennung läßt sich mittels konz. Kochsalzwassers, in welchem das saure Natriumsalz der o-Nitro-p-sulfophenylessigsäure schwerer l. ist als dasjenige der p-Nitro-o-sulfophenylessigsäure, durchführen. Aus ihren konz. wss. Lsgg. krystallisieren diese Verbb. in feinen, zu Rosetten gruppierten Nädelchen aus. Das Natriumsalz der *Oxindol-p-sulfosäure* (Formel nebenstehend) ist in k. W. zwl., in h. W. ll. Aus h., konz., wss. Lsg. krystallisiert es bei schnellem Abkühlen in weißen, langgestreckten Säulen. Aus seiner wss. Lsg. kann es durch Zufügen von Kochsalz leicht gefällt werden. Im Gegensatz hierzu ist das Natriumsalz der *p-Amino-o-sulfophenylessigsäure* auch in k. W. sll. und kann auch aus seinen konz. wss. Lsgg. durch Kochsalz nicht gefällt werden. Beim Versetzen seiner wss. Lsg. mit Salzsäure fällt die wl. p-Amino-o-sulfophenylessigsäure aus. Auch in h. W. ist diese wl.; aus ihrer h. wss. Lsg. krystallisiert sie beim Erkalten in langgestreckten Säulen aus. Während das Natriumsalz der Oxindol-p-sulfosäure beim Behandeln mit salpetriger S. in die *Isatoxim-p-sulfosäure* übergeführt wird, entsteht aus der p-Amino-o-sulfophenylessigsäure durch Einw. von salpetriger S. ein Diazokörper.



Kl. 12p. Nr. 289246 vom 13/6. 1913. [14/12. 1915].

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von mercurierten Chinolinderivaten*, dadurch gekennzeichnet, daß

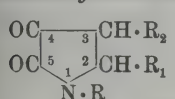
man eine oder mehrere saure, salzbildende Gruppen enthaltende Derivate des Chinolins in Form ihrer Quecksilbersalze oder im Gemisch mit Quecksilbersalz bildenden Quecksilberverbb. so lange erwärmt, bis die entstandenen Chinolinquecksilberverbb. alkalilöslich geworden sind. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *β-8-Oxychinolincarbonsäure*, von *8-Oxychinolin-5-sulfosäure*, von *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*, von *Chinolin-8-sulfosäure* und von *8-Oxychinolin*. In den Prodd. ist das Quecksilber verhältnismäßig fest gebunden, ohne aber so reaktionsunfähig zu sein wie in der medizinisch unwirksamen Mercuridibenzoesäure.

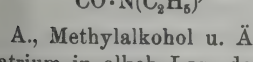
Kl. 12p. Nr. 289247 vom 23/8. 1914. [15/12. 1915].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Diketopyrrolidinderivaten*. Reduziert man Diketopyrrolidine der nebenstehenden Formel, worin R und R_1 beliebige Radikale u. R_2 ein Säureradikal bedeuten, mit Zink- und Essigsäure, so gelangt man zu therapeutisch wertvollen Verbb., die besonders gegen Gicht und Gelenkrheumatismus wirksam sind. Die chemische Rk. verläuft unter Eintritt von 2, bezw. 4 Wasserstoffatomen. Das Reduktionsprod. von *1,2-Diphenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin* hat die Zus. $C_{18}H_{17}O_3N$, bezw. $C_{18}H_{19}O_3N$; es bildet schwach bitter schmeckende Krystalle (aus Bzl.), F. 189—190°. — Ferner ist in der Patentschrift die Reduktion von *1-o-Methoxyphenyl-2-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, von *1-o 1-p-Dimethoxydiphenyl-3-acetyldiketopyrrolidin* (F. 218—220°; aus Anisaldehyd, o-Anisidin und Acetylbrenztraubensäureester), von *1-p-2-p-Dimethoxydiphenyl-3-acetyldiketopyrrolidin* (F. 163 bis 164°; aus Anisaldehyd, p-Anisidin und Acetylbrenztraubensäureester), von *1,2-Diphenyl-3-benzoyl-4,5-diketopyrrolidin* und von *1,2-Diphenyl-4,5-diketopyrrolidin-3-carbonsäureäthylester* beschrieben; es entstehen die Verbb. $C_{19}H_{19}O_4N$ (oder $C_{19}H_{21}O_4N$), F. 166—168°, bez. $C_{20}H_{21}O_5N$ (oder $C_{20}H_{23}O_5N$), F. 189—190° (die isomere aus p-Anisidin sintert schon unterhalb 100°), bezw. $C_{23}H_{19}O_3N$ (oder $C_{23}H_{21}O_3N$) F. 153 bis 154°, bezw. $C_{19}H_{19}O_4N$ (oder $C_{19}H_{21}O_4N$), F. 170—180°.

Kl. 12p. Nr. 289248 vom 10/4. 1914. [14/12. 1915].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Trialkylhydantoinen*. Es wurde gefunden, daß sich *γ,γ-Dialkylhydantoine* (2,4-Diketo-5,5-dialkyltetrahydroimidazol), wie Diäthylhydantoin und Dipropylhydantoin, durch Alkylierung in *Trialkylhydantoine* (*2,4-Diketo-5,5,3-trialkyltetrahydroimidazole*) überführen lassen, welche durch ihre hypnotische Wrkg. wertvoll sind. — *Triäthylhydantoin* (*2,4-Diketo-5,5,3-triäthyltetrahydroimidazol* (s. nebenst. Formel), aus Diäthylhydantoin, alkoh. Ätzkali und Bromäthyl bei 100°, ist krystallinisch, F. 37—38°; $Kp._{8-9}$ 174—180°; l. A., Methylalkohol u. Ä. ll. — Das aus Monoäthylcyanacetamid, Jodmethyl und Natrium in alkoh. Lsg. dargestellte *Methyläthylcyanacetamid* (weiße Nadeln, F. 87°) gibt mit Brom und Kalilauge *γ,γ-Methyläthylhydantoin*, lange Nadeln (aus W.), F. 141—142°. Dieses liefert beim Kochen mit Kaliumcarbonat, Jodäthyl u. Aceton *γ,γ-Methyläthyl-ε-äthylhydantoin*, farbloses Öl, $Kp._{20}$ 188°; in W. l. — *Dipropylhydantoin* gibt beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat, Propylbromid u. Aceton *γ,γ,ε-Tripropylhydantoin*, krystallinisch, F. 35—35,5°, $Kp._{13}$ 186—188°.





Kl. 12p. Nr. 289273 vom 9/12. 1914. [14/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 286743; C. 1915. II. 862.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff entmethylierten Derivaten von Alkaloiden der Morphinreihe und deren Salzen*, darin bestehend, daß man an Stelle von Bromcyan *Chlorcyan* auf

die Alkaloide der Morphinreihe, deren Substitutionsprodd. oder hydrierten Abkömmlinge in Form ihrer durch Acidylierung der freien Hydroxylgruppen erhältlichen Derivate einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Diacetylcyannormorphin* aus *Diacetylmorphin* und für die Einw. von Chlorcyan auf *Acetylkodein*.

Kl. 12p. Nr. 289274 vom 11/5. 1915. [14/12. 1915].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von N-Allylnorkodein und N-Allyldihydronorkodein*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Norkodein*, bezw. *Dihydronorkodein* mit allylierenden Mitteln behandelt. — *N-Allylnorkodein*, aus Norkodein, Chlf. und Allyljodid, krystallisiert in zu Büscheln vereinigten weißen Nadeln, ll. in A., Bzl. und Chlf.; das Chlorhydrat ist in W. und A. ll. — Das *N-Allyldihydronorkodein* entspricht in seinen Eigenschaften dem N-Allylnorkodein. Die Verbb. erweisen sich als energische Antagonisten des Morphins, welche die bis jetzt für diesen Zweck empfohlenen Mittel, z. B. das Atropin, bei weitem in bezug auf ihre Wrkg. überragen.

Kl. 12p. Nr. 289290 vom 7/2. 1912. [14/12. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Di-1-aryl-5-pyrazolonen*, darin bestehend, daß man die von den Tetrazoverbb. aromatischer Diamine, bezw. deren Sulfosäuren sich ableitenden Dihydrazine mit β-Ketonsäureestern kondensiert. — *Diphenylenmethylpyrazolon* aus Diphenylendihydrazin und Acetessigester, ist ein grauweißes Pulver, zers. sich bei 300°. — *Dipyrazolondicarbonsäureester*, aus Diphenylendihydrazin und Oxalessigsäurediäthylester, ist ein bräunlichweißes Pulver, bei 320° noch nicht schmelzbar und unzers., gibt mit Alkalien ll. Alkalisalze. — Das aus 1,5-Diaminonaphthalin dargestellte Dihydrazin gibt mit Acetessigester ein *Dipyrazolon*, F. 268° (unter Zers.). — Das Dipyrazolon aus *Dichlordiphenylendihydrazin* (aus 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl) und Acetessigester schm. unter Zers. bei 195—200°. — Das Dihydrazin aus *Diaminodiphenyläthylenäther* liefert mit Acetessigester ein Dipyrazolon, das bei 220—225° unter Zers. schm. — Ferner enthält die Patentschrift Beispiele für die Überführung von *Benzidin-o,o'-disulfosäure*, von *Diaminostilbendisulfosäure* und von *p-Aminobenzoyl-p-phenylendiaminsulfosäure* in die entsprechenden Dipyrazolone.

Kl. 12q. Nr. 289108 vom 24/2. 1914. [3/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 287994; C. **1915**. II. 1161.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 4,4'-Diaminodiarylketonen und deren Derivaten*, darin bestehend, daß man zwecks Darst. von 4,4'-Diaminodiarylketonen oder deren Derivaten an Stelle von N-substituierten 4,4'-Diaminodiarylmethanen oder deren Derivaten die 4,4'-Diaminodiarylmethane selbst oder deren im Arylrest substituierten Derivate mit Polysulfiden in der Wärme behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von *4,4'-Diaminodiphenylmethan* in *4,4'-Diaminodiphenylketon* (Nädelchen, F. 241°), von *4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan* in *4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylketon* (prismatische Kryställchen, F. 207—210°; wl. in h. Bzl. und Chlf., l. in h. Ä. und Essigester), von *4,4'-Diamino-3,3'-dichlordiphenylmethan* in *4,4'-Diamino-3,3'-dichlorbenzophenon* (Nädelchen, F. 256°; wl. in h. Bzl., Chlf. und A., leichter l. in h. Dichlor- und Trichlorbenzol; beim Verdünnen der Lsg. in h. konz. Salzsäure tritt Dissoziation ein) und des Dinatriumsalzes der *4,4'-Diamino-diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure* in *4,4'-Diaminobenzophenon-3,3'-dicarbonsäure* (gelber Nd., aus dem Mg-Salz; F. 305° unter Zers. in h. konz. Salzsäure schwierig l., wird durch W. wieder abgeschieden; in Alkalien und Alkalicarbonaten ll.).

Kl. 12q. Nr. 289426 vom 21/9. 1913. [21/12. 1915].

Richard Wolffenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aminosäure-ːstern*, darin bestehend, daß man Monohalogenessigsäuretrichlortertiärbutylester mit ıekundären aliphatischen Aminen kondensiert. — Der aus Chloracetylchlorid und *ertiärem Trichlorbutylalkohol* gewonnene *Chloressigsäuretertiärtrichlorbutylester* bildet ıelle Nädelchen, F. 49°; er gibt mit Diäthylamin den *Diäthylaminoessigsäuretri-ːhlorbutylester*, Öl, $Kp._{20}$ 142—145°; das Chlorhydrat schm. bei 167—168°; das ²latindoppelsalz krystallisiert in Plättchen, F. 212°. — *Dimethylglycintertiärtrichlor-ıutylester* ist ein Öl; das Chlorhydrat bildet rhombische Plättchen, F. 220°; in W. sll.

Kl. 12r. Nr. 289249 vom 27/10. 1914. [15/12. 1915].

Martin Ziegler, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Ölgewinnung aus bitumi-ıösen Mineralien*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gut stufenweise mit höher ːespanntem Wasserdampf behandelt, wobei dem Gut aller Gehalt an Öl, Schwefel ınd Ammoniak entzogen und außer dem Öl alles verbrennungsfähige Gut als ːchwelgas gewonnen wird.

Kl. 16. Nr. 289525 vom 26/2. 1914. [3/1. 1916].

August Sommermeyer, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Verarbeitung er Aufschließprodukte von Tierkadavern, Schlachtabfällen u. dgl.*, dadurch gekenn-eichnet, daß man das Gemisch sich nach seinem spezifischem Gewicht schichten ißt, das Fett abzieht und die sich über dem festen Brei sammelnde wss. Brühe ıit dem Brei eindickt und trocknet.

Kl. 18b. Nr. 289418 vom 26/7. 1912. [20/12. 1915].

Gesellschaft für Elektrostahlanlagen m. b. H., Siemensstadt b. Berlin, und **Vilhelm Rodenhauser**, Völklingen a. Saar, *Verfahren zum Umschmelzen von ˈerromangan, Ferrosilicium und anderen Kohlenstoff aufnehmenden Legierungen ı elektrischen Öfen.* Es wird unter einer unmittelbar aufgebrachten Schutzschicht ːschmolzen, die aus praktisch reinem Kohlenstoff (z. B. Koks) besteht.

Kl. 21d. Nr. 289101 vom 3/10. 1912. [3/12. 1915].

Georg Preuss, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Metallkohle-ːrpern* durch Erhitzen von gepulverten, miteinander legierbaren Metallen oder etallegierungen und Graphitpulver, dadurch gekennzeichnet, daß die lufthaltige ischung unter Druck bis zur Legierung der Metalle oder Metallegierungen er-ˈtzt wird.

Kl. 22a. Nr. 289350 vom 17/8. 1913. [16/12. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *erfahren zur Darstellung von substantiven Farbstoffen.* Man gelangt zu neuen ırbstoffen dadurch, daß man die Diazoverbb. der nach den Verf. der Patent-hriften 163040, 250342 u. 252376 erhältlichen Aminobenzoylaminoverbb., bezw. ːr Sulfosäuren von Thiazolbasen selbst mit Aminoarylpyrazolonen kuppelt. Die ırbstoffe färben Baumwolle unmittelbar in klaren, gelben Tönen. Nach dem Di-otieren u. Entwickeln mit Phenylmethylpyrazolon auf der Faser liefern sie sehr äftige, licht- und waschechte, gleichfalls gelbe Färbungen, die sich mit Hydro-lfit vorzüglich weiß ätzen lassen. Die direkten Färbungen haben außerdem die ːerraschende, wertvolle Eigenschaft, durch Nachbehandeln mit Formaldehyd sehr ːt waschecht zu werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung ːr *Di-p-aminobenzoyl-p-aminophenylharnstoffdisulfosäure* u. der *Di-p-aminobenzoyl-ːminobenzoyldiaminostilbendisulfosäure.*

Kl. 22b. Nr. 289111 vom 15/4. 1914. [3/12. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe.* Man erhält gelbe Wollfarbstoffe, wenn man die Sulfosäuren aromatischer Aldehyde mit o-Nitranilin oder dessen eine freie p-Stellung besitzenden Derivaten kondensiert oder die aus aromatischen Aldehyden u. o-Nitranilin oder dessen eine freie p-Stellung besitzenden Derivaten erhältlichen Prodd. nachträglich mit sulfierenden Mitteln behandelt. Diese letzteren Prodd. sind im allgemeinen nicht einheitlich, indem sie im wesentlichen aus dem Einwirkungsprod. von 1 Mol. Aldehyd auf 2 Mol. o-Nitranilin und vermutlich weiteren Einwirkungsprodd. von Aldehyd auf diese Verbb. bestehen. Man kann sowohl das Rohprod. unmittelbar wie auch dessen einzelne Bestandteile der Sulfierung unterwerfen. Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch wertvolle Töne, gutes bis vorzügliches Egalisierungsvermögen, sowie durch ausgezeichnete Echtheitseigenschaften, wie Walk- und Waschechtheit, aus.

Kl. 22b. Nr. 289112 vom 19/7. 1914. [3/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 287867; früheres Zus.-Pat. 288474; C. **1915**. II. 1270.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Anthrachinonreihe.* Es wurde gefunden, daß auch die p-Aminooxyanthrachinone, sowie die p-Diaminoanthrachrachinone und deren Derivate sich durch Behandlung mit Sulfiten leicht in neue Sulfosäuren überführen lassen, welche wertvolle Farbstoffe darstellen. — Aus *1-Oxy-4-aminoanthrachinon* entsteht beim Erhitzen mit Natriumsulfit, W. und Braunstein *1-Oxy-4-aminoanthrachinon-3-sulfosäure*, l. in W. mit violettroter, auf Zusatz von Alkali mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Nach Zusatz von Borsäure und schwachem Erwärmen nimmt letztere Lsg. eine rote Fluorescenz an. Mit Tonerdebeize gedruckt, liefert die Sulfosäure violettrote, mit Chrombeize echte blaue Drucke. Das Natriumsalz der aus dem Natriumsalz der *1,5-Dioxy-4,8-diaminoanthrachinon-2-sulfosäure* durch Kochen mit Natriumbisulfit, Natronlauge, Braunstein und W. dargestellten *1,5-Dioxy-4,8-diaminoanthrachinon-2,7-disulfosäure* bildet ein dunkelblaues Pulver, das sich zum Unterschiede von der Monosulfosäure mit grünstichig blauer Farbe im W. löst und auf ungebeizter Wolle in saurem Bade klare, grünstichig blaue Färbungen von großer Lichtechtheit liefert. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb und nimmt auf Zusatz von Borsäure eine grünblaue Farbe an. — Das Natriumsalz der *1,4-Diaminoanthrachinonmonooxaminsäure* liefert beim Erhitzen mit Natriumbisulfit, Natronlauge, Braunstein und W. auf 115° die *1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfosäure* (braunrote Krystalle), die Wolle in saurem Bade lebhaft blauviolett färbt.

Kl. 22b. Nr. 289279 vom 3/1. 1914. [14/12. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten des N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins und seiner Substitutionsprodukte.* Es wurde gefunden, daß Schwefelchloride bei Anwendung genügend hoher Tempp. auf *N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin* oder dessen Substitutionsprodd. nicht schwefelnd, sondern lediglich chlorierend einwirken. Beim Erhitzen mit Chlorschwefel auf 180° entsteht *Dichlor-N-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin*, bei 220° ein höher chloriertes Prod., das bessere Chlorechtheit besitzt.

Kl. 22f. Nr. 289190 vom 8/10. 1914. [9/12. 1915].

Farbwerke Aktien-Gesellschaft, Düsseldorf, *Verfahren zur gefahrlosen Entleerung der Bleiweißoxydierkammern.* Es wird das in Kammern, deren Böden ein mindestens 20° betragende Neigung nach den mit Rosten o. dgl. versehenen Au

allöffnungen besitzen, erzeugte Bleiweiß von dem noch nicht oxydierten Blei abgespritzt, nach der Bodenöffnung gespült und durch sie herausgespült.

Kl. 22g. Nr. 289140 vom 12/2. 1915. [6/12. 1915].

Günther Wagner, Hannover, *Weiße Tinte*, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Lsg. von Zink- oder Magnesiumhydroxyden in Ammoniak, Ätzalkalilauge oder Ammoniumsalzen besteht.

Kl. 26d. Nr. 289519 vom 13/12. 1913. [3/1. 1916].

Franz Brunck, Dortmund, *Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte aus Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgas zuerst einen mit Kalk beschickten Abtreibeapp. für das Gaswasser beheizt, dann durch Wäscher geführt wird, in denen der Teer und die fixen Ammoniaksalze niedergeschlagen werden und schließlich in bekannter Weise in einem Sättiger vom Ammoniak befreit wird.

Kl. 28a. Nr. 289188 vom 2/10. 1912. [9/12. 1915].

Wilhelm Neuhoff, Mülheim, Ruhr, *Verfahren zur Herstellung wasserdichten und farbbeständigen, mit Anilinfarben gefärbten Leders.* Es wird das Leder nach der Färbung mit einer im wesentlichen aus einem trocknenden Öl und citronensaurem Kalk bestehenden Appretur und darauf mit einem aus Eiweißstoff und Firnis bereiteten Überzug versehen.

Kl. 28a. Nr. 289305 vom 30/12. 1914. [16/12. 1915].

Otto Röhm, Darmstadt, *Verfahren, um Blößen und Rohfelle zum Abstoßen des Narbens vorzubereiten*, gekennzeichnet durch die Benutzung von eiweiß- und fettspaltenden Enzymen, vorzüglich des *Pankreatins*.

Kl. 28a. Nr. 289306 vom 28/8. 1914. [17/12. 1915].

(Die Priorität der amerikan. Anmeldung vom 3/9. 1913 ist beansprucht.)

United Shoe Machinery Company, Paterson, New Jersey u. Boston, Mass., V. St. A., *Verfahren zum Verzieren von Leder*, dadurch gekennzeichnet, daß eine Seite eines gespannten Lederstückes mit Hitze behandelt wird, so daß diese Seite in größerem Maßstabe zusammenschrumpft als die unbehandelte Seite, wodurch auf der letzteren Seite Verzierungen in der Gestalt von Falten oder Runzeln erzeugt werden.

Kl. 38h. Nr. 289243 vom 8/2. 1914. [11/12. 1915].

Friedrich Bub, Falkenberg, Bez. Halle, *Verfahren zur Herstellung von nicht explosiblen, besonders für die Zwecke der Holzkonservierung geeigneten Präparaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit anorganischen Basen abgesättigten Mono- und Polynitroverbb. des Phenols u. seiner Homologen mit sulfosauren Salzen aromatischer KW-stoffe, bezw. ihrer Substitutionsprodd. vermischt.

Kl. 38h. Nr. 289504 vom 10/2. 1914. [15/12. 1915].

Friedrich Bub, Falkenberg, Bez. Halle, *Verfahren zum Konservieren von Holz.* Das Holz wird mit der Lsg. eines Gemisches von Kupfersulfat oder Kupfersulfatzinkchlorid u. mindestens 10% Mercurichlorid behandelt.

Kl. 38h. Nr. 289505 vom 10/2. 1914. [29/12. 1915].

Friedrich Bub, Falkenberg, Bez. Halle, *Verfahren zum Konservieren von Holz* Das Holz wird mit der Lsg. eines Gemisches aus Zinkchlorid oder Zinkchlorid-Bleichlorid und mindestens 10% Mercurichlorid behandelt.

Kl. 40a. Nr. 289077 vom 26/11. 1912. [2/12. 1915].

Jan Rueb, im Haag, Holland, *Verfahren zur Gewinnung von Zinn aus pyritischen oder anderen Zinnerzen, Konzentraten, Zinnabfällen, Schlacken u. dgl. durch Schmelzen mit schwefelhaltigen Zuschlägen.* Es werden dem Rohmaterial Eisensulfide o. dgl. im Überschuß zugesetzt, so daß das Zinn in ein Zinneisendoppelsulfid (Zinneisenstein) übergeführt wird, und daß aus diesem Stein, event. nach Röstung desselben, durch Laugung mit Alkali oder Alkalisulfidlsg. eine Zinnlauge gewonnen wird, die man in bekannter Weise auf Reinzinn verarbeitet.

Kl. 40a. Nr. 289260 vom 11/10. 1913. [15/12. 1915].

Gewerkschaft Hoffnung Christine, Brühl, Bez. Cöln, *Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus Kiesen*, bestehend in der Schmelzung der Kiese durch Zuführung äußerer Wärme und B. einer dünnflüssigen Schlacke und Behandlung des entstehenden Steines mit S. nach Regelung seines Schwefelgehaltes.

Kl. 40c. Nr. 289493 vom 27/3. 1914. [31/12. 1915].

A/S. Metalforedling, Drontheim, *Verfahren der Kondensation von Metall- insbesondere Zinkdämpfen im elektrischen Ofen.* Es wird eine völlige Trennung der Zinkdämpfe von den fremden Gasen dadurch erreicht, daß sie in schräg absteigenden Kanälen, Rohren u. dgl. entlang geleitet werden, wobei die Zinkdämpfe aus dem Gasgemisch aussaigern, um dann am Ende der Kanäle in flüssiger Form abgestochen zu werden, während die nicht kondensierenden Gase durch Einlaufschächte, die in den Weg der Kondensationskanäle eingebaut sind, entweichen.

Kl. 42l. Nr. 289509 vom 30/8. 1913. [31/12. 1915].

Friedrich Edmund Kretzschmar, Berlin, ~~*Aräometer*~~, dessen Schwimmer aus mehreren Kammern besteht, während der Stiel platten- oder stabförmig ausgebildet ist.

Kl. 42l. Nr. 289510 vom 25/10. 1913. [31/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 289509; vgl. vorst. Ref.)

Friedrich Edmund Kretzschmar, *Aräometer*, dadurch gekennzeichnet, daß auf den Kammern zwecks Veränderung des Auftriebes verschiebbare Hülsen angeordnet sind.

Kl. 42l. Nr. 289511 vom 30/8. 1913. [31/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 289509; s. vorst. Reff.)

Friedrich Edmund Kretzschmar, Berlin, *Aräometer*, dadurch gekennzeichnet, daß der plattenförmige Stiel zum Zwecke bequemer Eichung des Instruments verschiebbar angeordnet ist.

Kl. 48c. Nr. 289103 vom 11/9. 1913. [15/12. 1915].

Westf. Stanz- und Emaillierwerke A.-G. vorm. J. & H. Kerkmann Ahlen i. W., *Verfahren zur Herstellung von Emailglasur auf Eisen unter Anwendung eines metallischen Bindegliedes.* Man erhält ein dauerhaftes Email dadurch, daß man dem gewöhnlichen Emailglasfluß Metallpulver oder Metallstaub zusetzt. Für diesen Zweck kommt vorzugsweise gepulvertes Kupfer, Nickel, Bronze, Kobalt usw. in Betracht.

Kl. 53e. Nr. 289093 vom 7/1. 1915. [4/12. 1915].

Wilhelm Müller und **Gustav Pathemann**, Neuenahr, *Verfahren zur Herstellung von zuckerfreier Milch*, dadurch gekennzeichnet, daß homogenisierte Milch in dünner Schicht bei höheren Tempp. (etwa 60°) der Dialyse unterworfen wird.

Schluß der Redaktion: den 10. Januar 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 5.** **2. Februar.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. v. Georgievics, *Über eine neue Form und Grundlage des Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte.* (Monatshefte f. Chemie **36**. 771—94. — C. **1915**. II. 1230.) GROSCHUFF.

Henry Jermain Maude Creighton, *Eine Beziehung zwischen der Verteilung eines Elektrolyten in Wasser, sowie einigen anderen Lösungsmitteln und seiner Dissoziationskonstante in wässeriger Lösung.* Die Konzentration der indissoziierten Moleküle in wss. Lsg. wird unter Berücksichtigung einer möglichen Assoziation des Elektrolyten in der zweiten fl. Phase berechnet. Zur Prüfung der Formel wird die Verteilung der *Benzoesäure* zwischen W. und Bzl. bei 6° untersucht und hieraus die Dissoziationskonstante der Benzoesäure in W. bei 6° zu $7{,}21 \cdot 10^{-5}$ berechnet. Der erhaltene Wert ist etwas größer als der nach der Leitfähigkeitsmethode erhaltene. (Journ. Franklin Inst. **180**. 63—74. Juli [24/5.] 1915. Department of Chemistry, SWARTHMORE College, Pennsylvania.) BYK.

Edwin F. Northrup, *Methoden, Daten und neue Apparate zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Dämpfen von Atmosphärendruck oberhalb 1500°.* Während Vf. für große Dimensionen einen elektrischen Ofen mit Graphitwiderstand und Graphithülle gebraucht, ersetzt er für ein kleineres Modell den Graphit als Widerstandsmaterial durch Metall, das durch die sich bildende CO + N-Atmosphäre gegen Oxydation geschützt wird. Für die Füllung des Ofens mit CO + N wird für Tempp. zwischen 900 und 1600° die Stromspannungskurve aufgenommen; das Leitvermögen mag zum Teil auch von suspendierten C-Partikeln herrühren. Für Mg-Dampf, neben dem sich natürlich noch CO + N befinden, werden Leitvermögen in derselben Größenordnung erhalten. Das Leitvermögen ist bei der Form der Elektroden unipolar. Wird der Ofen mit reinem Al_2O_3 voll gepackt, so erhält man etwa die 5fache Stromstärke wie in dem mit CO + N gefüllten Ofen. Da das Leitvermögen der Gase bei 1500° ein so beträchtlicher Teil desjenigen derartiger Pulver ist, so ist für diese Tempp. eine elektrische Isolation überhaupt nicht möglich. Bei Messung des Leitvermögens von Sand usw. ist demnach stets auf dasjenige des die Zwischenräume des Pulvers füllenden Gases zu achten, das ein Leitvermögen des Pulvers vortäuschen kann. (Journ. Franklin Inst. **179**. 337—52. März 1915. [31/12. 1914.] PALMER Physical. Lab. Princeton Univ.) BYK.

J. C. Mc Lennan und **H. V. Mercer**, *Über die Ionisationsbahnen („tracks") der α-Strahlen in Wasserstoff.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **30**. 491; C. **1915**. II. 176.) Zur Beantwortung der Frage, ob die von MARSDEN untersuchten „H"-Teilchen (vgl. Philos. Magazine [6] **30**. 240; C. **1915**. II. 240) imstande sind, die Atome des Gases, durch welches sie fortgeschleudert werden, zu ionisieren, wurden die photographisch sichtbar gemachten Ionisationsbahnen der *α-Strahlen* in Wasserstoff untersucht. Sie sind zwar länger als die Ionisationsbahnen in Luft, zeigen aber

sonst das gleiche Aussehen wie diese. Sie treten bei der Kondensation von Alkoholdampf ebenso auf wie bei der Kondensation von Wasserdampf. Die Versuchsergebnisse sprechen nicht zugunsten der Annahme einer Ionisation durch die Kerne der H-Atome, die aus diesen emittiert werden, wenn α-Teilchen mit ihnen zusammenstoßen. Nur sehr wenig Zusammenstöße führen hierbei zur Ausstoßung eines H-Kerns. (Philos. Magazine [6] **30**. 676—83. November [1/5.] 1915. Toronto Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

A. B. Wood, *Die Geschwindigkeiten der α-Teilchen aus aktivem Thoriumbeschlag.* (Vgl. Phylos. Magazine [6] **28**. 808; C. **1915**. I. 190.) Durch Messung der relativen Ablenkungen im magnetischen Felde hat Vf. auf photographischem Wege die Geschwindigkeiten der beiden α-Strahlengruppen (mit den Reichweiten 4,8 und 8,6 cm) verglichen, die aus dem aktiven Beschlag des *Thoriums* ausgesandt werden. Als mittlerer Wert des Verhältnisses dieser Geschwindigkeiten wurde 1 : 0,832 gefunden, während sich aus der GEIGERschen Beziehung $v^3 = k \cdot R$ der Wert 1 : 0,826 berechnet. Zur Erklärung dieser Abweichung kann angenommen werden, daß die Reichweite der α-Teilchen aus *Thorium C* 4,95 cm (statt 4,8 cm) beträgt. Nimmt man die Geschwindigkeit der α-Teilchen aus *Thorium* C_2 (Reichweite 8,6 cm) gleich 1 an, so beträgt die Geschwindigkeit der α-Teilchen aus *Radium C* (Reichweite 6,94 cm) 0,932, die der α-Teilchen aus *Thorium* C_1 (Reichweite 4,8 cm) 0,832. Die entsprechenden Geschwindigkeiten, aus der Beziehung $v^3 = k \cdot R$ berechnet, sind 0,932 (Ra C) und 0,826 (Th C_1). Unter Zugrundelegung des Wertes $1{,}922 \cdot 10^9$ cm/Sek. für die Geschwindigkeit der α-Teilchen aus Ra C erhält man für die Geschwindigkeit der α-Teilchen aus Th C_2 und Th C_1 die Werte $2{,}060 \cdot 10^9$ und $1{,}714 \cdot 10^9$ cm/Sek. Die beiden Arten von α-Teilchen zeigen keinen Unterschied in bezug auf ihre M. (Philos. Magazine [6] **30**. 702—10. November [Juli] 1915. Liverpool Univ. HOLT Phys. Lab.) BUGGE.

F. Kehrmann, *Über Farbstoffe der Methylenblaugruppe.* I. *Darstellung von Methylenblau als Vorlesungsversuch.* (Gemeinsam mit **R. Speitel**.) Das von KEHRMANN und DISERENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 322; C. **1915**. I. 1000) beschriebene Perbromid des Phenazthioniums geht bei der Einw. von Dimethylamin in alkoh. Lsg. recht glatt in *Methylenblaubromid* über, das so in schön krystallisierter Form erhalten wird. Seine Darst. eignet sich zu einem Vorlesungsvers., den der Vf. kurz beschreibt. Näheres s. im Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 53—54 8/1. 1916. [4/12. 1915.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Anorganische Chemie.

Edward C. Franklin, *Reaktionen in flüssigem Ammoniak.* Teil II. 1. *Die Einwirkung von Säureamiden auf die Amide, Imide und Nitride einiger Schwermetalle.* 2. *Metallsalze einiger Ammoniumsäureester.* (Teil I: FRANKLIN, STAFFORD Amer. Chem. Journ. **28**. 83; C. **1902**. II. 787.) *Ammoniumsalze einiger Schwermetalle. Silberammoniumacetat*, $CH_3 \cdot CONHAg$. B. durch Einw. von Acetamid in fl. NH_3 auf Silberamid. Wl. in fl. NH_3, in der Kälte resultieren schöne Krystalle, die 2 Mol. NH_3 enthalten. — *Thalloammoniumacetat*, $CH_3 \cdot CONHTl$. B. analog aus Thalliumnitrid. In k., fl. NH_3 wl. Es werden schöne, farblose Krystalle erhalten, die 2 Mol. NH_3 enthalten. Bei Zimmertemp. schmelzen die Krystalle unter Abspaltung von NH_3. Bei 120° wird NH_3 unter Zers. vollständig abgespalten. — Das erhaltene *Bleiammoniumacetat* erleidet sehr leicht Ammonolyse. — *Silberammoniumbenzolsulfonat*, $C_6H_5SO_2NHAg$. B. durch Einw. von Silberamid oder Silber

xyd auf eine Lsg. von Benzolsulfamid in fl. NH_3. Die Verb. krystallisiert aus .. NH_3 in Form schöner Krystalle, die 2 Mol. NH_3 enthalten. Ein Mol. wird beim rwärmen auf Zimmertemp. das andere bei 200° abgespalten. Bei Zimmertemp. ., weniger l. in der Kälte. Die Lsgg. lassen sich übersättigen, Licht wirkt nicht in, W. wirkt hydrolysierend. — *Thalloammoniumbenzolsulfonat*, $C_6H_5SO_2NHTl$. . aus Thalliumnitrid und Benzolsulfamid in fl. NH_3. Bei tiefen Tempp. krystallsieren aus konz. Lsgg. gut ausgebildete Krystalle aus, die 2 Mol. NH_3 enthalten, ie stufenweise bei allmählichem Erwärmen abgespalten werden. Die Lsgg. lassen ch übersättigen. — *Thalloammonium-p-toluolsulfonat*, $CH_3C_6H_4SO_2NHTl$. Analog erstellbar. Bei 20° ist das Monoammonat konstant, F. der Verb. bei ca. 140°. — *upriammonium-p-toluolsulfonat*, $(CH_3C_6H_4SO_2NH)_2Cu$. B. aus Cuproimid u. p-Toluolulfamid in fl. NH_3 neben *Cuproammonium-p-toluolsulfonatdiammonat*, $CH_3C_6H_4SO_2 \cdot HCu, 2NH_3$. Die Cuproverb. bildet farblose Krystalle, die Cupriverb. blaue adeln. — *Cuproammoniumbenzolsulfonat*, $C_6H_5SO_2NHCu$. B. aus Cuproimid und nzolsulfamid in fl. NH_3. Kurze, farblose Nadeln, die mit 2 Mol. NH_3 krystalliren. — *Cupriammoniumbenzolsulfonat*, $(C_6H_5SO_2NH)_2Cu$. B. aus CuO u. Benzolfamid in fl. NH_3. Die Verb. krystallisiert mit 7 Mol. NH_3. Bei 20° werden Vakuum 3 Mol. NH_3 abgespalten.

Metallsalze einiger Ammoniumsäureester. Silberphenylammoniumacetat, $CH_3CO \cdot NAgC_6H_5$. B. aus Silberamid u. Acetanilid in fl. NH_3. Dicke Krystallmasse bei fer Temp. Bei 20° bleibt 1 Mol. NH_3 gebunden. — *Thallophenylammoniumacetat*, $H_3CONTlC_6H_5$. Analog aus Tl_3N herstellbar. Die Verb. krystallisiert ohne NH_3. — *Kaliumbenzylammoniumacetat*, $CH_3CONKCH_2C_6H_5$. B. aus Benzylacetamid und liumamid in fl. NH_3. Die Verb. krystallisiert mit 1 Mol. NH_3 in Form schöner ystalle. — *Kalium-p-phenetolammoniumacetat*, $CH_3CONKC_6H_4OC_2H_5$. B. aus enetolacetamid und Kaliumamid in fl. NH_3. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 79—95. Okt. [8/7.] 1915. Stanford Univ. California. Dept. of Chem.) STEINHORST.

C. Reichard, *Über Ergebnisse der neueren Kohlenstofforschung.* Zusammensender Bericht über die Arbeiten von LUMMER (Verflüssigung des Kohlenstoffs etc.), ELS (Darst. der Verb. C_3O_2) und H. MEYER und C. STEINER (Darst. der Verb. O_9). (Pharm. Zentralhalle **56**. 647—51. 4/11. 1915.) DÜSTERBEHN.

J. Böeseken, *Einfluß einiger Oxysäuren auf die elektrische Leitfähigkeit der rsäure. α-Oxysäuren* werden unter dem Einfluß der *Borsäure* in so starke SS. gewandelt, daß sie mit den stärksten Mineralsäuren verglichen werden können. Leitfähigkeit der *β-Oxybuttersäure* wird durch Borsäure negativ beeinflußt. Leitfähigkeit der *α-Oxyisobuttersäure*, der *Benzilsäure* und der *Fluoren-9-oxyrbonsäure* wird dagegen durch Borsäurezusatz stark positiv beeinflußt (vgl. ellen im Original). (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 211—24. [17/10. 1915]. an.-chem. Lab. Techn. Hochschule Delft.) SCHÖNFELD.

R. B. Sosman, J. C. Hostetter und **H. E. Merwin**, *Die Dissoziation des iumcarbonats unterhalb 500°.* Der früher beschriebene Vakuumofen (vgl. Journal he Washington Academy of sciences **5**. 277; C. **1915**. II. 258) wurde zur sung der Dissoziationsdrucke des *Calcits* u. *Aragonits* benutzt. Beide Formen e *Calciumcarbonats* dissoziieren bei Tempp. von etwa 400° sehr langsam. Die oziationsgeschwindigkeit wird auch durch Zusatz von Eisenoxyd oder Calcium- nicht merklich beschleunigt. Die Dissoziationsdrucke sind bei 400° von der enordnung 0,003—0,009 mm. Aragonit wandelt sich bei 425° im Vakuumofen rhalb einer Stunde in Calcit um. — *Calciumoxyd* existiert in zwei Formen, denen die eine (wahrscheinlich amorphe) bei der Dissoziation von $CaCO_3$ bei

niedriger Rotglut entsteht. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temp. wandelt sie sich allmählich in das kubisch krystallisierende Calciumoxyd mit dem Brechungsindex 1,83 um. Dieses bildet sich direkt aus Silicatschmelzen oder geschmolzenem Calciumnitrat; es ist die stabile Form bei hohen Tempp. Wahrscheinlich hat es einen Umwandlungspunkt zwischen 400 u. 430°. Der amorphe, poröse Kalk reagiert leicht mit trockenem CO_2; das entstehende Carbonat dissoziiert leicht. Dagegen reagiert der krystallisierte Kalk sehr langsam mit trockenem CO_2. (Journal of the Washington Academy of sciences **5**. 563—69. 4/10. 1915. Geophys. Lab.) BUGGE.

Edward C. Franklin, *Kaliumammonobarat, Kaliumammonostrontiat und Kaliumammonocalciat.* Analog der Herst. von Kaliumammonozinkat (FITZGERALD, Journ Americ. Chem. Soc. **29**. 660; C. **1907**. II. 521; FRANKLIN, Journ. Americ. Chem Soc. **29**. 1275; C. **1907**. II. 1772) gelingt die Herst. von *Kaliumammonobarat -strontiat* und *-calciat. Kaliumammonobarat*, $BaNK \cdot 2NH_3$, $Ba(NH_2)_2 \cdot KNH_2$ ode $[Ba(NH_2)_3]K$. Amorpher oder mikroskrystalliner Nd., Tempp. über 100° beein flussen die Zus. der Verb. nicht. Unl. in fl. NH_3, in Lsgg. von NH_4NO_3 in fl NH_3 tritt Zers. unter Lsg. ein. In W. tritt lebhafte Hydrolyse ein. — *Barium amid*, $Ba(NH_2)_2$. B. aus $Ba(NO_3)_2$ u. KNH_2 in fl. NH_3, weißer Nd. der in fl. NH unl. ist, ll. in einer ammoniakalischen NH_4NO_3-Lsg. Die Reinigung der Verb. is ziemlich schwierig. — *Kaliumammonostrontiat*, $SrNK \cdot 2NH_3$, $Sr(NH_2)_2 \cdot KNH_2$ ode $[Sr(NH_2)_3]K$. Dicker, amorpher Nd., leicht hydrolysierbar. — *Kaliumammonocalcia* $CaNK \cdot 2NH_3$, $Ca(NH_2)_2 \cdot KNH_2$ oder $[Ca(NH_2)_3]K$. Amorpher, zum Teil körnige Nd., leicht hydrolysierbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2295—2301. Oktobe [8/7.] 1915. Stanford. Univ. California.) STEINHORST.

C. C. Meloche, *Die Derivate des Perceroxyds.* Es wird die Herst. von *Pe cerkaliumcarbonat* beschrieben. In 175 ccm einer gesättigten K_2CO_3-Lsg. werde 5 ccm 30%ig. H_2O_2 gegeben und 13 g Ceroammoniumnitrat in 15 ccm W. D Gemisch wird schnell auf 60° erwärmt und bei dieser Temp. gehalten, bis die Ls nicht mehr dunkler wird. Es wird dann CO_2 eingeleitet und die Lsg. abgekühl Nach dem Aufhören der Ausfällung von $KHCO_3$ wird auf 0° abgekühlt unt weiterem Einleiten von CO_2. Durch Filtrieren über Glaswolle wird das KHC abgetrennt. Das auf 40° erwärmte Filtrat wird über Asbest filtriert u. dann 24 b 48 Stdn. auf 5° abgekühlt. Die erhaltenen Krystalle entsprechen einer Zus. vo $Ce_2O_4(CO_3)_2 \cdot 4K_2CO_3 \cdot 12H_2O$. JOB (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 178; C. 9 I. 1234) gibt die Zus. zu $Ce_2O_3(CO_3)_3 \cdot 4K_2CO_3 \cdot 12H_2O$ an. BAUR (Ber. Dtsch. Che Ges. **36**. 3038; **37**. 795; C. **1903**. II. 931; **1904**. I. 991) hat die Zusammensetzu zu $Ce_2O_4(CO_3)_2 \cdot 4K_2CO_3 \cdot 10H_2O$ angegeben. Die Einzelheiten des Analysengang sind aus dem Original zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2338—4 Oktober. [21/7.] 1915. Madison. Wisconsin. Univ.) STEINHORST.

Marks Neidle und **Joshua C. Witt**, *Oxydationen und Reduktionen ohne Säu zusatz.* Teil I. *Die Reaktion zwischen Ferrosulfat und Kaliumdichromat.* D stöchiometrischen Beziehungen der Rk. zwischen $K_2Cr_2O_7$ und $FeSO_4$ sind o gleichen mit oder ohne Säurezusatz. Die experimentellen Bedingungen der völlig Ausfällung des Ferroeisens mit NH_4OH sind festgestellt, u. sind dieselben auf d Dichromatbest. in Ggw. von Ferro-, Ferri- und Chromsalzen angewandt. Oh Säurezusatz verläuft die Rk. plötzlich, ausgenommen in sehr verd. Lsgg. Lä man die Änderung der H^+-Ionen Konzentrationen im Verlauf der Rk. außer ac so ergibt sich eine Ordnung wahrscheinlich höher als die vierte. Das Reaktio verhältnis, ohne Säurezusatz, kann der zweiten Kraft der Konzentration der zu fügten S. nicht proportional sein, da es sonst ohne Säurezusatz Null sein müß.

Die Reaktionsprodd. sind Kalium-, Chrom- und Eisensulfat und die kolloidalen Hydroxyde des Eisens und Chroms. Das letztere wird durch das Sulfation ausausgefällt und absorbiert beträchtliche Mengen Ferrisulfat, sowie kleinere Mengen der beiden anderen Sulfate. In bezug auf die Einzelheiten der formulierten Reaktionsgleichungen sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2360—68. Oktober. [7/8.] 1915. Pittsburgh. Univ. School of Chem.) STEINHORST.

A. E. Oxley, *Über die Umwandlungen reinen Eisens.* Zusammenfassende Besprechung der gegenwärtigen Anschauungen über allotrope Zustände u. Umwandlungen, unter besonderer Berücksichtigung derjenigen des reinen Fe an Hand eigener und anderer Arbeiten hierüber. (Chem. News **112**. 205—7. 22/10. [19/10.*] 1915.) RÜHLE.

Irving Langmuir, *Der Schmelzpunkt des Wolframs.* Nach drei verschiedenen Methoden wurden für den F. des *Wolframs* (Wo-Draht, in Stickstoff, photometrisch und pyrometrisch; Wo-Bogenelektroden, in Stickstoff, pyrometrisch) folgende Werte gefunden: 3540° *K.*, 3332° *K.*, 3566° *K.* Als besten Wert nimmt Vf. die Temp. 3540° *K.* ± 30° an. (Phys. Review **6**. 138—57. Aug. 1915; Journ. Franklin Inst. **180**. 490—92. Oktober 1915.) BUGGE.

Organische Chemie.

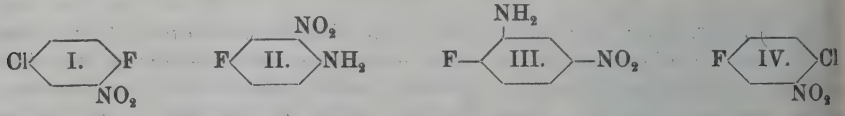
N. P. Mc Cleland, *Die Elektronentheorie in der organischen Chemie.* Das vom Vf. früher beschriebene *Atommodell* (vgl. Philos. Magazine [6] **29**. 129; C. **1915**. I. 343) wird weiterhin auf die Betrachtung *organischer Substanzen* angewendet; die wichtigsten Tatsachen und Theorien der organischen Chemie (gesättigter und ungesättigter Zustand, optische Aktivität, Benzolring usw.) stehen im Einklang mit den Anschauungen des Vfs. (Philos. Magazine [6] **30**. 665—75. Nov. [März.] 1915. Cambridge. PEMBROKE Coll.) BUGGE.

R. Werner, *Über die Cholsäure und einige Präparate derselben.* Bericht über die neueren Cholsäureforschungen unter besonderer Berücksichtigung der therapeutisch verwendbaren Präparate. Erwähnt seien folgende Salze der Cholsäure. Natriumsalz, aus Ceracetat und cholsaurem Na, weißer Nd. Li-Salz, $C_{24}H_{39}O_5Li$, aus Cholsäure und LiOH, hygroskopisch, l. in der gleichen Menge W., l. in A., welcher Spuren von W. enthält. Co-Salz, $[C_{24}H_{39}O_5]_2Co$, dargestellt nach dem DRP. Nr. 284762 (C. **1915**. II. 215), violettfarbenes, in A. swl. Pulver. Ni-Salz, erhalten wie das Co-Salz, lebhaft hellgrünes Pulver. Cu-Salz, scheidet sich nach den üblichen Umsetzungsverff. in wss. Lsg. derart rasch und gallertartig ab, daß ein chemisch reiner Körper nur durch Zusatz einer bestimmten Menge A. und darauffolgendes vorsichtiges Verdünnen möglich ist. Das Salz läßt sich auf diese Weise ganz nach Wunsch in mehr oder weniger ausgeprägt kolloidalem Zustande gewinnen. (Pharm. Zentralhalle **56**. 591—94. 14/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

P. E. Verkade, *Die Bestimmung der Ringspannung aus thermischen Daten.* Bei der B. eines Ring-*Säureanhydrids* aus der S. wird sowohl durch den Ersatz von 2OH durch O wie durch B. des Ringes die *Verbrennungswärme* verändert. Die Änderungen bezeichnete Vf. als h_g und h_r. Die Hydratationswärme h ist dann gleich $h_g + h_r$, und die Ringenergie $h_r = h - h_g$. Für eine Anzahl arom. Ester der Benzoesäure und für eine Reihe von Säureanhydriden ist h_g = ca. 10 Cal. Die Hydratationswärme h einer Anzahl zweibas. Säureanhydride ist gleich ca.

11 Cal.; h_r, die eigentliche Ringenergie ist also praktisch = 0. In Fünf- und Sechsringen von C-Atomen mit einem O-Atom ist praktisch keine Spannung vorhanden. Aus der Differenz zwischen den Verbrennungswärmen einer Anzahl von *Cycloparaffinen* und der entsprechenden Verbb. mit offener Kette ergeben sich folgende Schlüsse. Beim *Pentan*, *Hexan*, *Heptan* und deren Derivaten herrscht praktisch die gleiche Spannung; sie läßt sich auf indirektem Wege berechnen: Durch Einführung einer CH_3-Gruppe in einen KW-stoff mit offener Kette wird die Verbrennungswärme (= Verbrennungswärme der CH_2-Gruppe) um ca. 157,5 Cal. erhöht. Den gleichen Wert erhält man aber für *Cyclopentan*, *Cyclohexan* u. *Cycloheptan*, bezw. für deren Monomethylderivate. Es folgt daraus, daß in diesen Verbb. keine Spannung herrscht. Die Spannung in den kleinen Ringen (*Äthylen-*, *Cyclopropan-* und *Cyclobutan*-Derivaten) beträgt 20—30 Cal. Diese Tatsachen stehen in vollkomenem Widerspruch zu der BAYERschen Spannungstheorie. — Verbrennungswärme der *Benzoesäure*, V = 772,0. — *Benzoesäureanhydrid*, V = 1556,3. — *Zimtsäure*, V = 1049,9. — *Zimtsäureanhydrid*, V = 2092,4. — *Diphenylessigsäure*, V = 1649,9. — *Diphenylessigsäureanhydrid*, V = 3309,6. — *Diäthylessigsäure*, V = 830,6. — *Diäthylessigsäureanhydrid*, V = 1668,7. — *Heptylsäure*, V = 985,7. — *Heptylsäureanhydrid*, V = 1984,8. — *Reduzierte Hydratationskonstante* (Hydratationskonstante, vermindert um den Einfluß der Dissoziationskonstante der S.), K_r^{25} von *Bernsteinsäureanhydrid* = 0,0107; von *Maleinsäureanhydrid* ca. 0,0009; von *Methylbernsteinsäureanhydrid* = 0,0112; von *Itakonsäureanhydrid* = 0,0065. (Handelingen van het Vijftende Natuur — en Geneeskundig Congres vom 8., 9. und 10. April 1915. Amsterdam, 9 Seiten. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

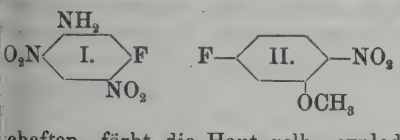
Fred. Swarts, *Über einige aromatische Fluorderivate und über die Nitrierung von p-Fluorchlorbenzol.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**. 263; C. **1914**. II. 1394. *p-Fluorchlorbenzol*, erhalten durch Diazotieren von p-Fluoranilin in HCl nach GATTERMAN; Kp.$_{757,3}$ 130,15°, E. —26,85°, D.^{0} 1,2573, D.^{11,2} 1,2355, $n_\alpha^{11,2}$ = 1,49432 $n_D^{11,2}$ = 1,49890, $n_\beta^{11,2}$ = 1,50957, $n_\gamma^{11,2}$ = 1,52085. — *1-Fluor-2-nitro-4-chlorbenzol* (I.), erhalten durch Diazotieren von Fluornitranilin-4,3 in konz. HCl usw.



Kp. 236,6—236,9°, E. +10,2°; sll. in Bzl., wl. in A. und CH_3OH, swl. in PAe. prismatische, fast farblose Krystalle; Kp.$_{29}$ 138,5°. Als Nebenprod. bildet sich bei der Zers. der Diazolsg. Nitrochlorphenol-2,4. Das Fluoratom ist in der Verb. sehr leicht beweglich. Beim Erhitzen mit NaOH bildet sich Chlornitrophenol; bei Einw. von $NaOCH_3$ bei 25° wird F durch OCH_3 ersetzt, bei 100° wird auch das Cl-Atom angegriffen, unter Verharzung der Verb. Die Rk. mit $NaOCH_3$ wurde quantitativ verfolgt. Alkoh. NH_3 reagiert ebenfalls mit Leichtigkeit und führt die Verb. in *Chlornitranilin-2,4* über. — *Nitro-2-fluor-4-anisol*, erhalten durch Nitrieren von Fluoranisol in Essingsäureanhydrid; ll. in h. A., fast unl. in k. A.; farblose prismatische Krystalle, F. 61,6°; wl. in PAe. Durch Erhitzen der Verbindung mit HBr in Essigsäure wurde *Nitro-2-fluor-4-phenol-1* dargestellt; letzteres reagiert nicht in n. Weise mit PCl_5. — *Nitrofluoracetanilid*, erhalten durch Nitrieren von p-Fluoracetanilid mit Acetylnitrat; schwach gelbe Prismen; F. 71,5°, zll. in heißem Wasser, sll. in Alkohol, Bzl. u. Essigsäure, wl. in PAe. — Die Nitrierung von p-Fluoranilin in H_2SO_4 nach CLAUS lieferte hauptsächlich *Nitrofluoranilin-3*, — *Nitrofluoranilin-2,4* (II.), B. aus der Acetylverb. mit HCl; prismatische, orangerote Krystalle aus A.; F. 92,45°, sll. in Ä., wl. in PAe. — Bei der Reduktion von

1,2,4-Dinitrofluorbenzol mit $SnCl_2$ u. A. bildet sich nicht *Nitrofluoranilin-3,4*, sondern das *Nitrofluoranilin* (III.); lange, rote Nadeln, l. in h. W. (0,7%), F. 101,5°. — *Acetylverb.*; fast unl. in W., 50%ig. A. u. Bzl.; farblose Krystalle, F. 178,4°, färbt sich am Lichte braun. — *1-Fluor-3-nitro-4-chlorbenzol* (IV.), erhalten durch Diazotieren von Nitrofluoranilin-2,4 in konz. HCl und Zers. der Diazolsg. mit Cu; prismatische Krystalle, F. 37,25°, Kp. 238,5°; sll. in Ä. u. Bzl., zwl. in k. A. u. CH_3OH, swl. in k. PAe.; wird durch $NaOCH_3$ bei 25° nicht angegriffen, resistent gegen Basen. — Die Best. der durch *Nitrierung von p-Chlorfluorbenzol* erhaltenen Nitroderivate erfolgte nach 2 Methoden: 1. durch Einw. von $NaOCH_3$, 2. durch Best. der *Erstarrungskurven von 1,3,4-* u. *1,2,4-Fluornitrochlorbenzol* (Eutektischer Punkt = —8,8°, bei 22,3% des fl. Isomeren). Bei der Nitrierung von p-Fluorchlorbenzol bildet sich 62,25% der Verb. IV. und 27,75% der Verb. I. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 131—53. [4/10. 1915.] Gent. Lab. f. allgem. Chem. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Fred. Swarts, *Über m-Difluorbenzol und dessen Nitrierung. m-Difluorbenzol*, erhalten durch Diazotieren von m-Fluoranilin in 65%ig. HF: $Kp_{717,3}$ 82,8—82,85°, Kp_{742} 82,2° (korr.), $D.^{15,5}$ 1,1651; $n_\alpha^{15,5} = 1{,}43601$, $n_\beta^{15,5} = 1{,}44871$, $n_\gamma^{15,5} = 1{,}45628$. — Bei der Nitrierung des m-Difluorbenzols in der Kälte mit reiner HNO_3 bildet sich hauptsächlich *Nitrodifluorbenzol-1,2,4;* E. 9,75°, $Kp._{760}$ 206,9°, $D.^{13,9}$ 1,4571, $n_\alpha^{13,9} = 1{,}50885$, $n_D^{13,9} = 1{,}51485$, $n_\beta^{13,9} = 1{,}53103$, $n_\gamma^{13,9} = 1{,}54690$. Beim Nitrieren von m-Difluorbenzol in der Wärme in Ggw. von viel H_2SO_4 bildet sich (quantitativ) *1,3-Dinitro-4,6-difluorbenzol*; E. 73,85°, F. 74°; ll. in h. A., zwl. in k. A., farblose Prismen. Die Verb. entsteht auch beim Nitrieren von Nitrodifluorbenzol mit $HNO_3 + H_2SO_4$. Die Dinitroverb. geht bei Einw. von $NaOCH_3$ in den *Dimethyläther des Dinitroresorcins-4,6* über; sll. in h. Bzl., swl. in k. Bzl., F. 155,4°. Mit alkoh. NH_3 liefert Dinitrodifluorbenzol bei Zimmertemp. *Dinitro-m-phenylendiamin-1,3,4,6*, unl. in A., und eine in A. l. Verb., schwefelgelbe Krystalle. Bei Einw. von 2 Mol. NH_3 auf 1 Mol. Dinitrodifluorbenzol entsteht *Dinitro-m-fluoranilin*



(I.), orangegelbe Krystalle (aus A., darauf aus Essigsäure), F. 186,6°; swl. in h. W., zll. in h. Bzl. und Toluol, wl. in k. Bzl. und Toluol; wird aus den Lsgg. durch PAe. gefällt, besitzt keine basischen Eigenschaften, färbt die Haut gelb, explodiert beim Erhitzen. Aus den alkoh. Mutterlaugen des Reaktionsprod.: alkoh. NH_3 + Dinitrodifluorbenzol wurde der *Äthyläther des Dinitroaminophenols-3,4,6* isoliert; gelbe Krystalle, F. 169°; zll. in A., l. in 30 Tln. h. Toluol, in 100 Tln. k. Toluol, zll. in h. Essigsäure, unl. in PAe. Die Mutterlaugen lieferten noch kleine Mengen Dinitro-m-phenylendiamin. — *Nitrofluoranisol* (II.), erhalten durch Einw. von $NaOCH_3$ auf Nitrodifluorbenzol; farblose Prismen, l. (3%) in sd. PAe., zll. in h. A., wl. in k. A., ll. in Bzl. Bei der Einw. von $NaOCH_3$ auf Nitrodifluorbenzol bildet sich ferner *1,3,4-Nitroresorcindimethyläther*; farblose Prismen, F. 73°. — *Difluoranilin-2,4*, erhalten durch Reduktion von Nitrodifluorbenzol durch Eisen in Ggw. von H_2SO_4; farblose Fl., E. —7,5°, $Kp._{753}$ 69,5°. *Acetylverb.*, farblose Krystalle, ll. in A., zll. in sd. Bzl., fast unl. in k. Bzl.; F. 120,9°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 154—65. [4/10. 1915]. Gent. Lab. f. allgem. Chem. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Ralph C. Huston und **Dwight T. Ewing**, *Die Einwirkung von Trioxymethylen auf p-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Aus den Verss. folgt, daß bei der Einw. von *p-Xylol* auf *Trioxymethylen* in Ggw. von $AlCl_3$ der Reaktionsverlauf ein anderer ist, als wie ihn FRANKFORTER und KOKATNUR (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1529; C. **1914**. II. 760) angeben. Es sind drei Verbb. isoliert, von

zweien konnten die Molekularformeln bestimmt werden. Die Best. des Mol.-Gew. erwies sich als wichtiger Faktor bei der Best. der Formeln. Wahrscheinlich wird Trioxymethylen bei der Rk. zerlegt, und wirkt Formaldehyd als aktives Agens. 50 g p-Xylol und 12 g Trioxymethylen werden verrührt und langsam während einer Stunde 20 g wasserfreies $AlCl_3$ mittels eines Rührwerkes verrührt, die Temp. wird auf 45° gehalten. Die M. wird allmählich salbenförmig und fluoresciert sehr stark; nach fünftägigem Stehen bei 0° wird mit Eiswasser versetzt und ausgeäthert. Der gelbe Nd. wird abfiltriert und mit Ä. gewaschen. Der Nd. wird bis zum Verschwinden des Formaldehydgeruches sechs Wochen an der Luft getrocknet. Es liegt *Methylenbis-(di-p-xylylmethan)*, $C_{35}H_{40}$ = $C_6H_3(CH_3)_2CH_2C_6H_2(CH_3)_2CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2CH_2C_6H_3(CH_3)_2$, vor. Die Verb. ist achtmal aus Bzl. umkrystallisiert. Bei 196° beginnt Dunkelwerden, F. 204—205° unter teilweiser Zers., ll. in Bzl., Chlf. und CCl_4, swl. in Ä., unl. in A. In Bzl. mit rötlichbrauner Farbe l., die Lsg. fluoresciert wenig. Mol.-Gew. gef. 463, ber. 460. — Durch Dest. der fluorescierenden äth. Lsg. resultieren zwei Fraktionen. Die erste siedet von 306—319°, die zweite von 330—340°. Aus der niedriger sd. Fraktion ist *Di-p-xylylmethan*, $C_{17}H_{20}$ = $C_6H_3(CH_3)_2CH_2C_6H_3(CH_3)_2$, isoliert. Kp. 313—316°, F. 60—60,5°, sll. in Bzl., Ä. und Chlf. Aus A. lange, weiße Nadeln. Mol.-Gew. gef. 231, ber. 224,3. — Aus der höher sd. Fraktion resultiert ein in Bzl. u. Chlf. ll. fester Körper, wl. in Ä., unl. in A. Aus Bzl. + A. plattenförmige Büschel wenig ausgebildeter Fasern. Die Verb. ist völlig farblos und fluoresciert nicht. F. 157—158°. Da die Ausbeute sehr gering ist, konnte die Zus. nicht ermittelt werden. Über die Konstitutionsmöglichkeiten der beiden ersten Verbb. ist das Original einzusehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2394—99. Oktober [26/7.] 1915. East Lansing. Michigan Agricultural Col. Chem. Lab.) STEINHORST.

Ralph C. Huston und **Dwight T. Ewing**, *Die Einwirkung von Trioxymethylen auf p-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Vff. haben die angestellten Verss. über *p-Xylol* im Anschluß an andere Verss. angestellt und nur veröffentlicht, weil andere Resultate erhalten wurden als von FRANKFORTER und KOKATNUR (vgl. vorstehendes Ref.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2401. Oktober [6/9.] 1915. East Lansing, Michigan.) STEINHORST.

G. B. Frankforter und **V. Kokatnur**, *Die Einwirkung von Trioxymethylen auf verschiedene Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Die Vff. wenden sich gegen die von HUSTON und EWING (s. vorstehendes Ref.) gezogenen Folgerungen und machen Ansprüche auf dies Arbeitsgebiet geltend. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2399—2401. Oktober [24/8.] 1915. Minneapolis, Minnesota.) STEINHORST.

Jos. A. Einhorn, *Untersuchung über die Phenolester.* (Fortsetzung von Buletinul de Chimie **17**. 51; C. **1915**. II. 739.) Die folgenden Ester wurden durch Einw. von Isovalerylchlorid, bezw. Cinnamylchlorid auf die betreffenden Phenole erhalten. — *Eugenylisovalerianat*, $C_{15}H_{20}O_3$ = $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, farbloses, sich mit der Zeit wie das Eugenol färbendes Öl, $Kp._{757}$ 219—224°, unl. in W. und verd. Alkalien, sll. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Isoeugenylisovalerianat*, $C_{15}H_{20}O_3$ = $CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, farbloses Öl von angenehmem Bananengeruch, $Kp._{758}$ 220—226°. — *1,3,4-Xylenylisovalerianat*, $C_{13}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, farbloses Öl, $Kp._{640}$ 202—203°. — *Resorcyldicinnamat*, $C_{24}H_{18}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot OCO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, weiße, mkr. Blättchen aus sd. A., F. 119,5—120°, unl. in W. l. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Eugenylcinnamat*, $C_{19}H_{18}O_3$ = $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, dunkelgelbe, aus mkr., monoklinen Prismen

bestehende Krystallbüschel, die ihre Farbe mit der Zeit nicht ändern, F. 90°, l. wie die vorhergehende Verb. — *1,3,4-Xylenylcinnamat*, $C_{17}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, farblose, mkr., rhombische Krystalle, F. 74,5°, unl. in W., l. in h. A. und den übrigen Lösungsmitteln. — *Pyrogallylcinnamat*, $C_6H_3(OCOCH : CH \cdot C_6H_5)_3$, F. 136—137°, sll. in Bzl. u. Holzgeist. — *Hydrochinoncinnamat*, $C_6H_4(OCO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)_2$, federförmige Krystalle aus Amylalkohol, F. 188,5—189,5°, sll. in Bzl. und Toluol. (Buletinul de Chimie **17**. 110—19. Juli-September 1915. Bukarest. Lab. f. med. Chem. d. med. Fak.) DÜSTERBEHN.

H. D. Gibbs, *Vorschlag zur Abänderung der Kennzahlen von Ylang-Ylangöl.* Vf. schließt sich auf Grund seiner Erfahrungen den von JAHRLING (Revue générale de Chimie pure et appl. **16**. 43; C. **1913**. I. 1729) aufgestellten Kennzahlen u. der darauf begründeten Einteilung der Ylang-Ylangöle in vier Klassen an, deren Kennzahlen sind:

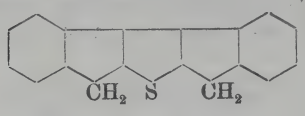
	Esterzahl	Refraktionszahl	Spezif. Drehung	l. in A. von
Extra	>145	<1,4900	<−35°	80%
1a.	>120	<1,4950	<−48°	90%
1b.	>100	<1,4990	<−60°	90—96%
2.	<100	>1,4990	>−60°	96%.

SCHIMMEL & Co. (Bericht **1913**. Okt. S. 108) verwerfen die Alkoholprobe, während sie Vf. als sehr nützlich erkannt hat. Sie besteht in der Best. der geringsten Stärke wss. A., bei der das Öl noch ohne B. einer Trübung im Verhältnis von 2 Tln. Öl und 1 Tl. A. mit A. gemischt werden kann. (The Philippine Journ. of Science **10**. A. 99—103. März. [28/1.] 1915. Manila, P. I. Lab. f. organ. Chemie. Bureau of Science.) RÜHLE.

Vishnu Ram Medhi und **Edwin Roy Watson**, *Der Einfluß hinzukommender Auxochrome auf die Farbe von Farbstoffen.* Teil I. *Phthalein- und Benzeinfarbstoffe. Fluorescein, Gallein, Dioxyfluorescein* (aus Oxyhydrochinon), *Resorcinbenzein, Pyrogallolbenzein* u. *Oxyhydrochinonbenzein* wurden in A. und alkoh. KOH spektroskopisch untersucht. In beiden Gruppen wird das Absorptionsband im sichtbaren Spektrum durch die wachsende Zahl der Auxochrome erweitert und etwas zum Rot hin verschoben. Alkali verstärkt diese Wrkg. und macht die Bänder flacher. Dieses Ergebnis kann durch zwei Bänder mit $\lambda = 5000$ und 5800 erklärt werden, deren relative Stärke in den einzelnen Fällen verschieden ist. Bei den Resorcinderivaten erscheint nur das Band 5000; die Oxyhydrochinonderivate haben in alkal. Lsg. auch das zweite, die Pyrogallolderivate in A. u. in alkal. Lsg. beide Bänder. Die beiden Bänder können zwei verschiedenen tautomeren Formen zukommen oder durch zwei verschiedene Schwingungsarten der nur in einer Form existierenden Molekeln verursacht sein. Zwei o-ständige OH begünstigen das Auftreten des Bandes mit der größeren Wellenlänge. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1579—82. Nov. [16/7.] 1915. Dacca, E. Bengal, Indien. Dacca College.) FRANZ.

Walter Friedmann, *Einwirkung von Schwefel auf Inden, Hydrinden und Cyclopentadien. I.* Der Vf. hat sich mit der Unters. von schwefelhaltigen Erdölen beschäftigt und neben der Isolierung schwefelhaltiger Körper aus Erdölen versucht, derartige Verbb. synthetisch darzustellen (vgl. SCHEIBLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1815; C. **1915**. II. 1266). In diesem Zusammenhange wurde die Einw. von Schwefel auf *Dicyclopentadien* untersucht, wobei eine *Verb.* $C_{10}H_{12}S$ erhalten wurde, deren Konstitution nicht aufgeklärt ist. Gleichzeitig wurden Verss. über die Einw. von Schwefel auf Inden in Angriff genommen. Erwärmt man

diesen KW-stoff mit Schwefel bis zum Beginn der Rk. und erhitzt, sobald das Sieden nachläßt, 2—3 Stdn. auf 180—190°, so erhält man ein zähfl. Prod., das nach dem Behandeln mit Toluol ein hierin unl., gelbgrünes Pulver liefert. Dieses ist ein Gemisch von zwei Körpern, die sich infolge der verschiedenen Löslichkeit in h. Bzl. trennen lassen. Die hierin l. *Verb.* $C_{13}H_{12}S$ krystallisiert in gelben bis gelbbraunen Blättern, schm. bei 290—292°; fast unl. in A., Ä., PAe., wl. in Eg., Chlf. und sd. Bzl., leichter l. in Cumol, Nitrobenzol und Anilin; l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. Die Lsg. in Bzl. zeigt starke Fluorescenz. Gibt mit Tetranitromethan ein gelbrotes Additionsprod. Reagiert mit Dimethylsulfat. Liefert mit konz. HNO_3 ein Dinitroderivat, $(C_9H_5)_2S(NO_2)_2$, das aus Nitrobenzol in rotvioletten Krystallen erhalten wird und unter Zers. schm. Nach der Analyse scheint der Körper ein *Diindenthiophen* von nebenstehender Formel zu sein. — Die in Bzl. unl. *Verb.* $C_{36}H_{24}S_2$ krystallisiert aus Nitrobenzol, Cumol oder Anilin in blaßgelben Nadeln vom F. 322 bis 324° und ist in allen Lösungsmitteln außer den genannten fast unl. — Infolge der Beobachtung, daß bei der Einw. von Schwefel auf Inden auch *Hydrinden* entsteht, wurde letzteres mit Schwefel im Rohr erhitzt und hierbei die Verb. $(C_9H_6)_2S$ in fast reinem Zustande in guter Ausbeute erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 50—53. 8/1. 1916. [11/11. 1915].)



SCHMIDT.

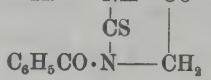
David Trevor Jones, *Die thermische Zersetzung von hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen.* In Berührung mit porösem Porzellan zersetzen sich *Cyclohexan*, *Methylcyclohexan* und *Tetrahydronaphthalin* bei 490—510°, *Dihydronaphthalin* bei etwa 390° hauptsächlich unter Abspaltung von H. Hierdurch unterscheiden sie sich wesentlich vom Hexan und anderen Paraffinen, die sich unter Zerreißen der C-Kette zersetzen. Da nun Cyclopropan zu Propylen aufgespalten wird, sollte man bei den cyclischen Verbb. eher als bei den Paraffinen eine Trennung zwischen C-Atomen erwarten. Da dies nicht der Fall ist, muß man annehmen, daß die hydrierten arom. Verbb. in irgendeiner Form ihre arom. Struktur beibehalten oder eine besondere Art von C-Bindungen besitzen. (Journ. Chem. Soc. London **107** 1582—88. Nov. [28/9.] 1915. Cumberland. Eskmeals.) FRANZ.

J. R. Katz, *Untersuchungen über die Bindung des Quellungswassers in quellbaren Krystallen.* Es wurde die Abhängigkeit der Wasserdampfspannung von Quellungsgrade bestimmt, sowie die Form der Kurve. Untersucht wurden Kohlenoxydhämoglobin aus Pferdeblut und Hundeblut, Oxyhämoglobin, krystallinische Vitellin aus Kürbissamen, BENCE-JONESsche Albumose aus menschlichem Harn, Amylodextrin und Protagon aus Ochsengehirnen. Bei allen diesen untersuchten quellbaren Krystallen verläuft die Kurve kontinuierlich ohne Sprünge und hat bei chemisch so verschiedenen Körpern wie Eiweißstoffen, Polysacchariden und Lipoiden die gleiche S-förmige Gestalt. Vf. kommt zu dem Schluß, daß, da infolge dieses Verhaltens zwischen quellbaren Krystallen und Mischkrystallen mit Wasser eine große Ähnlichkeit bestehe, die Quellbarkeit der Krystalle durch die Annahme, daß die Quellung auf der B. einer festen Lsg. vom W. im quellbaren Körper beruht, eine ungezwungene und hinreichende Erklärung findet. Krystallwasser und Quellungswasser in quellbaren Krystallen sind auf Grund der gefundenen Kurve nicht voneinander zu unterscheiden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 1—15. 12/[22/5.] 1915. Amsterdam.) PFLÜCKE.

J. R. Katz, *Über die Bindung des von Häminkrystallen aufgenommenen Wassers.* Bei 130—135° getrocknete Häminkrystalle nehmen an feuchter Luft eine gewisse

Menge W. ohne Verlust der Homogenität auf. Unters. über die Art der B. des W. in den Häminkrystallen ergaben, daß die Abhängigkeit der Wasserdampfspannung und Wassermenge in einer kontinuierlichen Kurve verläuft, daß demnach auch hier (vgl. vorstehendes Ref.!) Mischkrystallbildung mit W. ähnlich wie bei den Zeolithen, Quercitrin etc. vorliegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 16—17. 12/8. [22/5.] 1915. Amsterdam.) PFLÜCKE.

Treat B. Johnson, Arthur J. Hill und **Bernard H. Bailey**, *Untersuchungen über Hydantoine.* Teil 34. *Die Umsetzung von Hippursäure mit Rhodanaten.* (Teil 33 vergl. S. 151) Hippursäure und Rhodanammonium geben in Essigsäureanhydrid 2-Thio-3-benzoylhydantoin (JOHNSON, NICOLET, Amer. Chem. Journ. **49**. 197; C. **1913**. I. 1758). Mit Kaliumcyanat verläuft die Rk. in gleicher Weise, jedoch ist die Ausbeute erheblich geringer. Die B. von 3-Benzoylhydantoin mit Kalium- oder Ammoniumcyanat gelingt nicht. In dem theoretischen Teile sind die Möglichkeiten des Verlaufes der obigen Rk. eingehend erörtert.

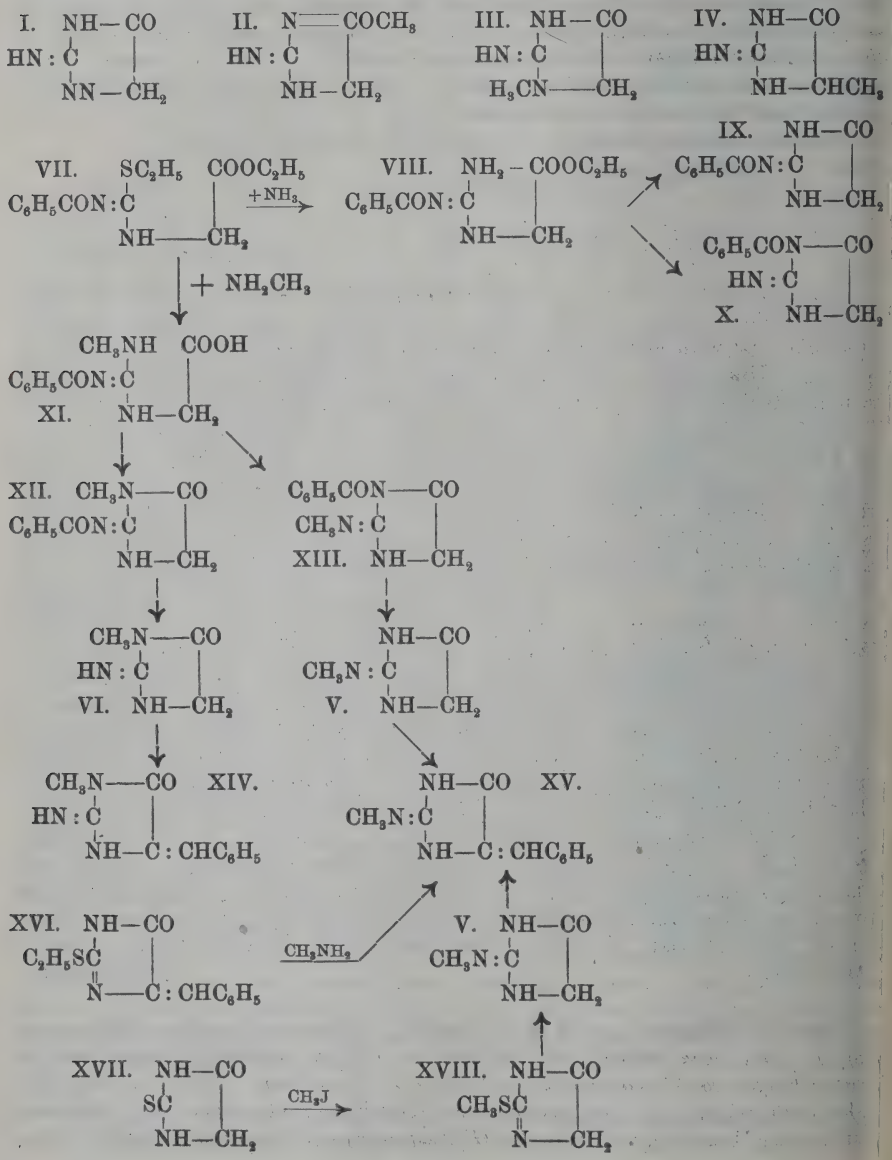
I. $C(S\cdot COCH_3)=N-S-C(S\cdot COCH_3)=N$ II. 

III. $C_3H_2N_2S_2 = NH\cdot CS\cdot NH\cdot CS$

Experimenteller Teil. *Acetylpersulfocyansäure* (I.) mit Hippursäure in Essigsäureanhydrid 21 Stdn. auf 100° erhitzt, ergibt keine B. von *2-Thio-3-benzoylthiohydantoin.* Es wird ebenfalls kein Hydantoin gebildet bei der Einw. von Kaliumcyanat auf Hippursäure oder auf Acetursäure + Glykokoll in Essigsäureanhydrid. Zehn Rhodanide sind in ihrer Wrkg. auf Hippursäure untersucht. 2 g wasserfreies Rhodanid werden mit 2 g Hippursäure und 9 ccm Essigsäureanhydrid + 1 ccm Eg. 1 Stde. auf 100° erwärmt. Als Nebenprod. wird Benzoesäure gebildet. Ist wenig *2-Thio-3-benzoylhydantoin* (II.) gebildet, so ist die Ausbeute an Benzoesäure erheblich. NaSCN u. $Zn(SCN)_2$ ergeben keine B. von Hydantoin. Die Ausbeuten an 2-Thio-3-benzoylhydantoin sind folgende: mit NH_4SCN 93,4%, mit LiSCN 44,7%, mit KSCN 46,7%, mit $Mg(SCN)_2$ 77,2%, mit $Ca(SCN)_2$ 0,24%, mit $Sr(SCN)_2$ 47,8%, mit $Ba(SCN)_2$ 0,24% und mit $Mn(SCN)_2$ 40,6%. — Verwendet man Thioharnstoff an Stelle von Rhodanid, so wird kein Hydantoin gebildet, sondern *Acetylthioharnstoff.* Wird ein Gemisch von NH_4SCN und Thioharnstoff verwendet, so resultieren 81% 2-Thio-3-benzoylhydantoin aus A. Prismen vom F. 165° u. Acetylthioharnstoff. — Die Rk. verläuft in Propionsäureanhydrid in gleicher Weise wie in Essigsäureanhydrid bei Verwendung von NH_4SCN, mit KSCN in Propionsäureanhydrid wird kein Hydantoin gebildet. In Benzoesäureanhydrid wird kein Thiohydantoin gebildet, sondern Benzoylthioharnstoff und Benzoesäure. — *Isodithiocyansäure* (III.) wird gebildet beim 3-stdg. Kochen von 10 g NH_4SCN (wasserfrei) und 14 g Essigsäureanhydrid unter Ausschluß von Feuchtigkeit. L. in NaOH, mit HCl ausfällbar; swl. in k. W., wl. in h. W., aus W. charakteristische gelbe Ballen. Etwas mehr l. in A. und Amylalkohol. Über 200° tritt teilweise Zers. ein. Identisch mit dem auf anderem Wege (LIEBIGS Ann. **179**. 204) erhaltenen Prod. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2406—16. Okt. [10/7.] 1915. New Haven, Conn. SHEFFIELD Chem. Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

Treat B. Johnson und **Ben N. Nicolet**, *Untersuchungen über Hydantoine.* Teil 35. *Eine neue Methode der Synthese von Glykocyamidinverbindungen und die Umwandlungen von Glykocyamidin in Isomere des Kreatinins.* (Teil 34 s. vorst. Ref.) Unter Berücksichtigung der Amidin- und Keto-Enol-Tautomerien sind strukturell fünf isomere Monomethylderivate des *Glykocyamidins* (I.) theoretisch möglich. Drei

N-substituierte Verbb. [III. (Kreatin), V. u. VI.], ein C-Derivat (IV. = Alakreatinin) und ein O-Derivat (II.). Zu den bekannten Verbb. III. und IV. hat KORNDÖRFER (LIEBIGS Ann. **242**. 620; C. **1905**. I. 156) eine dritte synthetisiert, das *α-Methylglykocyamidin*, der er die Konstitution V. zuschreibt. SCHENCK (Arch. der Pharm. **248**. 376; C. **1910**. II. 729) kommt auf Grund der Resultate des oxydativen Abbaus zu der Annahme, daß der KORNDÖRFERschen Verb. die Konstitution VI. zukommt. Die Beweise der beiden Autoren zur Begründung der angegebenen Konstitution sind nach Ansicht der Vff. nicht einwandsfrei. Die Synthese von alkylierten Glykocyamidinderivaten führte zur einwandsfreien Aufklärung der Kon-



stitution der erhaltenen Körper. Durch Einw. von NH_3 auf den Äthylester der Benzoylpseudoäthylthiohydantoinsäure (VII.) resultiert ein substituiertes *Guanidin* (VIII.), welches durch Ringschluß zwei isomere *Glykocyamidinderivate* (IX. u. X.) bilden kann. Mit NH_3 resultiert *2-Benzoylglykocyamidin* (IX.). Mit NH_2CH_3 resultiert das Guanidinderivat (XI.), aus welchem ein Gemisch von 85% *1-Methyl-2-benzoylglykocyamidin* (XII.) und 15% *1-Benzoyl-2-methylglykocyamidin* (XIII.) resultiert. Durch Hydrolyse mit w. HCl erhält man die entsprechenden Hydrochloride der α-Methyl- (VI.) und γ-Methylglykocyamidine (V.). Durch Benzaldehydkondensation des Gemisches der rohen Glkocyamidine erhält man die Benzalderivate (XIV., bezw. XV.). Beide Verbb. verhalten sich verschieden gegen Alkali, wodurch eine Trennung ermöglicht ist. Die Verb. XV. ist noch auf zwei anderen Wegen synthetisiert. 2-Äthylmercapto-4-benzal-5-ketohydroimidazol (XVI.) ergibt dieselbe durch Kondensation mit CH_3NH_2. Sodann erhält man die Verb. durch Kondensation von 2-Thiohydantoin (XVII.) mit CH_3J zu der Mercaptoverb. (XVIII.), woraus mit CH_3NH_2 *2-Methylglykocyamidin* (V.) resultiert. Mit Benzaldehyd resultiert das gleiche Benzalderivat (XVI.). Die Unterss. der Glykocyamidinverbb. werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil. *2-Benzoylglykocyamidin*, $C_{10}H_9O_2N_3$ = IX. B. durch Einw. von wss. NH_3 auf Äthylbenzoylpseudoäthylthiohydantoat (Wheeler, Nicolet, Johnson (Amer. Chem. Journ. **46**. 456; C. **1912**. I. 406) in A. Nach 5 Tagen wird für $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Konzentration erhält man das Glykocyamidin in Form farbloser Nadeln, wl. in h. A. u. swl. in k. A. Kein bestimmter F. bei 230° tritt Verkohlung und Zers. ein. — In analoger Weise erhält man durch Einw. von Methylamin ein Gemisch von *1-Methyl-2-benzoylglykocyamidin*, $C_{13}H_{17}O_3N_3$ = XII. und *1-Benzoyl-2-methylglykocyamidin* (XIII.). Die erstere Verb. resultiert in Form mißgestalteter Nadeln vom F. 214°; ll. in h. A., wl. in k. A., sll. in h. W. Die Ausbeute beträgt ca. 85% der Theorie. — Das *Hydrochlorid* des *1-Methylglykocyamidins*, $C_4H_8ON_3Cl$ = VI. erhält man durch Einw. von konz. HCl auf 1-Methyl-2-benzoylglykocyamidin (Benzoylisokreatinin) in alkob. Lsg. bei 8—10-stdg. Erwärmung auf dem Wasserbade. Durch Einengen u. Lösen in wenig k. W. gelingt eine Trennung des Hydrochlorids von der Benzoesäure. Zur Reinigung löst man das Hydrochlorid in wenig A. und fällt mit Ä. aus, wodurch charakteristische körnige Krystalle erhalten werden. Bei 283—285° tritt Zers. unter starkem Schäumen ein; ll. in h. W. u. A., unl. in Ä. Die Verb. scheint identisch mit der von Korndörfer (l. c.) beschriebenen zu sein. *Pikrat*, F. 196°, kurze Prismen (Korndörfer F. 193°), *Chloraurat*, kurze, gelbe Prismen, F. 166° (Korndörfer F. 168°). Beide Salze geben die gleichen Farbrkk. mit Natriumnitroprussid, Pikrinsäure und Fehlingscher Lsg.

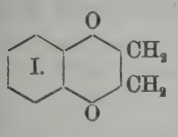
Kondensation von Benzaldehyd mit einem Gemisch von 1-Methylglykocyamidin und 2-Methylglykocyamidin. Das rohe Hydrochlorid, welches durch HCl-Hydrolyse auf das Gemisch von 1-Methyl-2-benzoylglykocyamidin (XII.) u. 1-Benzoyl-2-methylglykocyamidin (XIII.) resultiert, wird mit Benzaldehyd in Eg. bei Ggw. von Natriumacetat 1 Stde. gekocht. Das bei 219—220° schmelzende Reaktionsprod. ist durch k. 5%ig. NaOH trennbar. Der größte Teil bleibt ungelöst, es ist dies *1-Methyl-4-benzalglykocyamidin*, $C_{11}H_{11}ON_3$ = XIV. Aus A. flache, orangefarbene Prismen, F. 246—247° unter heftigem Schäumen; wl. in h. W., unl. in k. W. In geringer Menge ist eine Verb. gleicher Zus. vom F. 237—239° erhalten; wahrscheinlich liegt eine stereoisomere Modifikation, u. zwar 1-Methyl-4-benzalglykocyamidin vor. Unl. in 5%ig. KOH. Aus der NaOH-Lsg. erhält man durch Ansäuern *2-Methyl-4-benzalglykocyamidin*, $C_{11}H_{11}ON_3$ = XV. Aus A. nadelförmige Prismen, F. 223°. Diese Verb. ist auf zwei Wegen noch synthetisch hergestellt. Einmal durch Kondensation von 2-Äthylmercapto-4-benzalhydantoin (XVI.) mit CH_3NH_2, F. 222°, sowie durch Kondensation von 2-Thiohydantoin (XVII.) mit CH_3J zu der Mercaptoverb. (XVIII.),

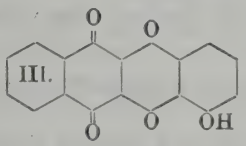
woraus durch Einw. von CH_3NH_2 2-Methylglykocyamidin (V.) resultiert. Durch Einw. von Benzaldehyd entsteht 2-Methyl-4-benzalglykocyamidin, F. 223°. — *4-Benzalglykocyamidin.* B. durch Kondensation von Glykocyamidin mit Benzaldehyd in Eg. in Ggw. von Natriumacetat. Aus A. Krystallpulver vom F. 297°. RUHEMANN u. STAPLETON (Journ. Chem. Soc. London **77**. 239; C. **1900**. I. 816) geben 295° an. Mit CH_3J resultiert in Ggw. von KOH 1-Methyl-4-benzalglykocyamidin (XIV.) vom F. 246°. — *Die molekulare Umwandlung von 2-Methylglykocyamidin in 1-Methylglykocyamidin.* 2 g von 2-Thiohydantoin werden mit CH_3J in das 2-Methylmercaptoderivat (XVIII.) umgewandelt und daraus 2-Methylglykocyamidin (V.) hergestellt. Die Verb. wird mit 5%ig. KOH 10 Min. gekocht und nach starkem Ansäuern mit mit HCl 8 Stdn. gekocht. Durch Kondensation mit Benzaldehyd in Eg. resultiert 1-Methyl-4-benzalglykocyamidin (XIV.) vom F. 246°, gemischt mit 2-Methyl-4-benzalglykocyamidin (XV.) vom F. 222°. Alkali wandelt also das 2-Methylglykocyamidin (V.) in das 1-Methylglykocyamidin um, woraus folgt, daß bei den Alkylierungen von Glykocyamidinen in Ggw. von Alkali verschiedene Alkylierungsprodd. gebildet werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2416—26. Oktober [31/7.] 1915. New Haven, Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) STEINHORST.

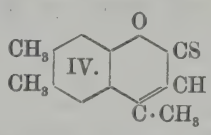
Brojendra Nath Ghosh, *Der Einfluß der Konstitution auf die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.* Teil I. Die Fähigkeit von Verbb. mit einem oder zwei Sauerstoffatomen in einem Ring, mit SS. Salze zu bilden, wird durch ungesättigte und negative Gruppen hervorgerufen und weiter verstärkt; zurzeit wird man diese Erscheinung durch Restvalenz erklären müssen. — *Dioxan* (Äthylenäther) bildet keine Salze. — *Dihydrobenzodioxin* (I.) aus 22 g Brenzcatechin, 40 g Äthylenbromid, 28 g K_2CO_3, 0,5 g Cu-Bronze und etwas Glycerin bei 190—200° in 7 bis 8 Stdn., Öl, $Kp._{757}$ 212—214°, $D.^{20}_4$ 1,180, unl. in SS., Alkalien. — *Dinitrodihydrobenzodioxin*, $C_8H_6O_6N_2$, aus der Mononitroverb. in Eg., 1 Mol. HNO_3 u. konz. H_2SO_4 bei 2-stünd. Erhitzen, farblose Nadeln aus A. + Eg., F. 133—134°. — *Trinitrodihydrobenzodioxin*, $C_8H_5O_8N_3$, aus Dihydrobenzodioxin in Eg., überschüssiger HNO_3 und H_2SO_4 bei 1-stünd. Stehen, farblose Nadeln aus Eg., F. 155°. — *Monobromdihydrobenzodioxin*, $C_8H_7O_2Br$, aus Dihydrobenzodioxin und 1 Mol. Br in Eg. beim Kochen, Öl, $Kp._{754}$ 275—276°; beim Kochen mit alkoh. KOH beständig. — *Dibromdihydrobenzodioxin*, $C_8H_6O_2Br_2$, aus Dihydrobenzodioxin in Eg. und überschüssigem Br, farblose Nadeln aus A., F. 138°. — *Di-α,β-naphthadioxin*, $C_{20}H_{12}O_2$ (II.), aus 1-Brom-2-naphthol, K_2CO_3, etwas Cu-Bronze und Nitrobenzol bei 190—200° in 10 bis 12 Stdn., gelbliche Nadeln aus Eg., F. 184—185°, nicht sll. in organischen Fll.; $C_{20}H_{12}O_2 \cdot 2HClO_4$, purpurne Nadeln aus Eg.; $C_{20}H_{12}O_2 \cdot FeCl_3$, grüner Nd. aus Ä., zers. sich langsam beim Erhitzen; Pikrat, $C_{20}H_{12}O_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, schokoladenfarbige Nadeln aus Bzl., F. 156°. — *Diketodioxan* (Äthylenoxalat), aus Oxalylchlorid und Glykol in Pyridin unter Kühlung, farblose Nadeln aus A., F. 149°; $C_4H_4O_4 \cdot 2HCl$, Krystalle aus rauchender HCl beim Eindunsten der Lsg., F. 152°; $C_4H_4O_4 \cdot 2HBr$, farblose Krystalle, F. 132° (Zers.), etwas unbeständig; $C_4H_4O_4 \cdot HClO_4$; Pikrat, $C_4H_4O_4 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 115°. — *Diketodihydrobenzodioxin*, aus 11 g Brenzcatechin in Pyridin und 12,7 g Oxalylchlorid in 1 Stde., farblose Nadeln aus Bzl., F. 185°; $C_8H_4O_4 \cdot 2HCl$, farblose Nadeln, F. 175°; $C_8H_4O_4 \cdot 2HClO_4$, farbloses Krystallpulver; $C_8H_4O_4 \cdot 2H_2SO_4$, Nadeln, F. 271° (Zers.); Pikrat, $C_8H_4O_4 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 112°.

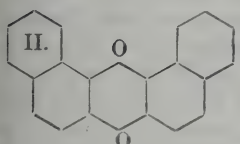
4-Oxy-6,11 diketobenzo-β,β-naphthadioxin, $C_{16}H_8O_5$ (III.), aus 2,3-Dichlor-α-naphthachinon und Pyrogallol bei 5-stünd. Erhitzen in Pyridin, purpurne Nadeln aus Eg., F. 288°, l. in Eg., Pyridin, Nitrobenzol, fast unl. in A.; das Na-Salz ist unl. in W.; gibt in Ä. ein grünes Ferrichlorid; $C_{16}H_8O_5 \cdot 2HCl$, braunes Krystallpulver, F. 122°; $C_{16}H_8O_5 \cdot 2HClO_4$, dunkles Krystallpulver, explodiert beim Erhitzen; *Ace-*

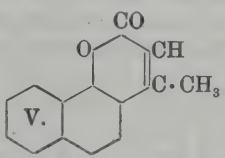
tylderivat, $C_{18}H_{10}O_6$, durch $^1/_2$-stünd. Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat dargestellt, rötliche Nadeln aus A., F. 154°. — *o-Oxyphenoxyessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, aus 22 g Brenzcatechin, 4,6 g Na in A. u. 25 g Chloressigester bei 3-stünd. Kochen, Nadeln aus PAe., F. 48°, sll. in organ. Fll., liefert bei 1-stünd. Kochen mit konz. HCl *Ketodihydrobenzodioxin*, $C_8H_6O_3$, farblose Prismen aus Bzl., F. 135°, l. in A., Eg., unl. in PAe.; $C_8H_6O_3\cdot 2HCl$, Nadeln, F. 131°; $C_8H_6O_3\cdot 2HClO_4$, Krystallpulver mit $^1/_2H_2O$, zers. sich bei 100°; $C_8H_6O_3\cdot 2HNO_3$, Nadeln, F. 113° (Zers.); Pikrat, $C_8H_6O_3\cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 125°. — *Benzodioxol* (Brenzcatechinmethylenäther), aus 11 g Brenzcatechin, 9 g Methylenchlorid und 4,6 g Na in A. bei 120° in 20 Stdn., Öl, Kp. 172 bis 173°, $D.^{20}_4$ 1,0640, unl. in SS. — *Dihydrodioxol* (Methylenäthylenäther) gibt keine Salze.

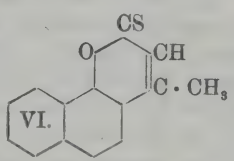












Tetrahydropyran ist neutral. — *Dihydrobenzopyran* gibt keine Salze mit SS. — *7-Oxy-2-methyl-4-methylenbenzopyran*: $C_{11}H_{10}O_2\cdot HClO_4$, gelbes Krystallpulver mit $2H_2O$, zers. sich bei 90°; $C_{11}H_{10}O_2\cdot HBr$, Krystalle mit $^1/_2H_2O$, F. 217° (Zers.); $(C_{11}H_{10}O_2)_2H_2PtCl_6$, gelbe Tafeln mit $2H_2O$. — *Cumarin*: $C_9H_6O_2\cdot HClO_4$, zerfließliches, farbloses Krystallpulver; $C_9H_6O_2\cdot H_2SO_4$, farblose Nadeln, F. 155—156°; Pikrat, $C_9H_6O_2\cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 112°. — *2-Thio-1,2-benzopyran*: $C_9H_6OS\cdot HCl$, gelbliche Nadeln aus Methylalkohol. F. 62°; $C_9H_6OS\cdot HClO_4$; Pikrat, $C_9H_6OS\cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 118°. — *4-Methylcumarin*: $C_{10}H_8O_2\cdot HClO_4$, farbloses Krystallpulver; Pikrat, $C_{10}H_8O_2\cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 65°. — *4,6-Dimethylcumarin*: $C_{11}H_{10}O_2\cdot HClO_4$, farbloses Krystallpulver; $C_{11}H_{10}O_2\cdot H_2SO_4$, Nadeln, F. 168—169°; $C_{11}H_{10}O_2\cdot HNO_3$, Krystallpulver, F. 175°; Pikrat, $C_{11}H_{10}O_2\cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 124°. — *6,7-Dimethylcumarin*: $C_{11}H_{10}O_2\cdot HClO_4$, Krystallpulver; $C_{11}H_{10}O_2\cdot H_2SO_4$, Krystallpulver, F. 135°; $C_{11}H_{10}O_2\cdot HNO_3$, Nadeln, F. 140—141°; Pikrat, $C_{11}H_{10}O_2\cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 124°. — *2-Thio-6,7-dimethyl-1,2-benzopyran*, $C_{11}H_{10}OS$, aus 6,7-Dimethylcumarin und P_2S_5 bei kurzem Schmelzen, gelbe Nadeln aus A., F. 159—160°; liefert bei 6-stünd. Kochen mit $NH_2\cdot OH,HCl$ und alkoh. KOH *6,7-Dimethylcumarinoxim*, $C_{11}H_{11}O_2N$, farblose Nadeln aus A., F. 215°, beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol *6,7-Dimethylcumarinphenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}ON_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 168°.

4,6,7-Trimethylcumarin: $C_{12}H_{12}O_2\cdot HClO_4$, farbloses Krystallpulver; $C_{12}H_{12}O_2\cdot H_2SO_4$, F. 92°; $C_{12}H_{12}O_2\cdot HNO_3$, F. 118° (Zers.); $4C_{12}H_{12}O_2\cdot H_2PtCl_6, 4H_2O$; $C_{12}H_{12}O_2\cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 105°. — *2-Thio-4,6,7-trimethyl-1,2-benzopyran*, $C_{12}H_{12}OS$ (?), aus 4,6,7-Trimethylcumarin beim Schmelzen mit P_2S_5, goldgelbe Nadeln aus A., F. 158—159°, gibt beim 10-stünd. Kochen mit $NH_2\cdot OH$, HCl u. NaOH *4,6,7-Trimethylcumarinoxim*, $C_{12}H_{13}O_2N$, gelbliche Nadeln aus A., F. 179—180°, beim Kochen mit Phenylhydrazin in A. *4,6,7-Trimethylcumarinphenylhydrazon*, $C_{18}H_{18}ON_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 147°. — *7-Oxy-4-methylcumarin*: $C_{10}H_8O_3\cdot HCl$, farblose Nadeln, unbeständig; $C_{10}H_8O_3\cdot HClO_4$, farbloses Krystallpulver; $C_{10}H_8O_3\cdot H_2SO_4$, Nadeln,

F. 175° (Zers.); $C_{10}H_8O_3 \cdot HgCl_2$, farbloses Krystallpulver, zers. sich bei hoher Temp.; Pikrat, $C_{10}H_8O_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 108°. — *3-Acetylcumarin*: $C_{11}H_8O_3 \cdot HCl$, farblose Nadeln, F. 108° (Zers.); $C_{11}H_8O_3 \cdot HClO_4$, farbloses Krystallpulver; Pikrat, $C_{11}H_8O_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 75°; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{11}O_3N_3$, Nadeln aus A., F. 231°, l. in Bzl., Chlf., unl. in W., PAe. — *4-Methyl-1,2-α-naphthapyron* (V.), $C_{14}H_{10}O_2 \cdot HCl$, farblose Nadeln, F. 178° (Zers.); $C_{14}H_{10}O_2 \cdot HClO_4$, zerfließliches Krystallpulver; $C_{14}H_{10}O_2 \cdot H_2SO_4$, zerfließliches Krystallpulver, F. 62°; $C_{14}H_{10}O_2 \cdot HNO_3$, F. 78°; $C_{14}H_{10}O_2 \cdot HgCl_2$; Pikrat, $C_{14}H_{10}O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln. F. 89°. — *2-Thio-4-methyl-1,2-α-naphthapyron*, $C_{14}H_{10}OS$ (VI.), aus 4-Methyl-1,2-α-naphthapyron beim Schmelzen mit P_2S_5, goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 186°; $C_{14}H_{10}OS \cdot HClO_4$, farbloses Krystallpulver; $C_{14}H_{10}OS \cdot HgCl_2$, farbloses Krystallpulver; Pikrat, $C_{14}H_{10}OS \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbes Krystallpulver, F. 167°. (Journ. Chem Soc. London **107**. 1588—1605. Nov. [20/7.] 1915. London. Univ. College. Organ. Lab.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

Harvey C. Brill und **Francisco Agcaoili**, *Ölhaltige Samen der Philippinen und ihre Eigenschaften.* II. (I. vergl. RICHMOND und ROSARIO, The Philippine Journ. of Science **2**. A. 439.) Die von RICHMOND u. ROSARIO (l. c.) ausgeführten Unterss. betrafen die Früchte von Aleurites moluccana Willd. und A. trisperma Blanco (Lumbang bato und L. banucalag), von Ceiba pentandra (L.) Gaertn. (Kapok), Calophyllum inophyllum L. (Palo maria de la playa), Jatropha curcas L. (Physic nut) und von Ricinus communis L. Vff. geben die Unterss. der Catonüsse (a.) von Chisochiton cumingianus (Harms), der Calumbangsamen (b.) von Sterculia foetida L. und der Pilinüsse (c.) von Canarium pachyphyllum Perk. (zwei Abarten, lange und kurze) wieder. Die Zus. der Samen ist (%):

	a. (getrocknet)	b. (getrocknet)	c. lange	c. kurze
W.	—	—	2,79	2,90
Fett	44,12	51,78	74,39	72,53
Protein (N × 6,25)	9,00	21,61	12,06	11,88
Rohrzucker	—	5,00	0,88	0,66
Reduzierender Zucker	—		0,45	1,35
Stärke	—	12,10	4,33	5,11
Rohfaser	—	5,51	2,15	2,42
Asche	3,19	3,90	2,97	3,15

Die Kennzahlen der Öle sind:

	a.	b.	c. (lang)	c. (kurz)
D. bei 15°	0,9203	—	—	—
D. bei 30°	0,9188	0,9254	0,9067	0,9067
Butterrefraktometer bei 30°	60—61	63—64	54—54,2	54—54,2
Jodzahl (HANUS)	80,78	76,04	61,25	59,61
REICHERT-MEISZLsche Zahl	7,34	2,10	3,3	2,2
VZ.	192,02	212,01	192,6	186,8
Freie Fettsäuren (Ölsäure) %	3,98	0,45	7,62	8,84
SZ. (ccm $^1/_{10}$-n. KOH)	7,06	0,30	2,70	3,13

Das Öl der Catonüsse hat eine schwächer laxierende Wrkg. als Castoröl; es eignet sich gut zur Seifenherst. Das Öl der Calumbangsamen besitzt auch eine schwache laxierende Wrkg., ist nicht giftig und kann wie Olivenöl verwendet werden. Das Öl der Pilinüsse ist gleichfalls für Küchenzwecke geeignet.

Weiterhin besprechen die Vff. die trocknenden Eigenschaften der von ihnen und von RICHMOND und ROSARIO (l. c.) untersuchten Öle. Nur die Öle von Lumbang bato und L. banucalag sind gut trocknende Öle, etwa vergleichbar mit Leinöl und chinesischem Holzöl. Die anderen Öle haben keine wahrnehmbaren trocknenden Eigenschaften (vgl. auch BOLTON und JESSON, The Analyst **40**. 3; C. **1915**. I. 550). (The Philippine Journ. of Science **10**. A. 105—19. März [19/3.] 1915. Manila, P. I. Lab. f. organ. Chemie. Bureau of Science.) RÜHLE.

G. A. Russel, *Eine Studie der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Ölen aus verschiedenen Teilen von Acorus calamus, L. destilliert.* Verschiedene Teile der *Kalmuspflanze* Acorus calamus L. sind destilliert, alle Teile enthalten Öl, die Wurzeln den größten Prozentsatz. Die getrockneten Wurzeln ergeben bis 2,5% Öl. Die Eigenschaften einiger Öle sind aus der Tabelle ersichtlich.

Destillierter Teil	Quelle	D.^{23}	$[\alpha]_D^{23}$	n_D^{23}	SZ.	EZ.	VZ.	AZ.
Spitzen . . .	Madison	0,9509	+12,2°	1,5035°	0	12,6	....	53,05
Wurzelstock .	„	0,9547	+21,7°	1,4990°	0	15,5	....	38,40
Wurzeln . .	„	0,9491	+18,7°	1,5065°	0	23,7	....	42,10
Wurzelstock .	Bell.	0,9938	—	1,5140°	8,15[1])	55,3	63,45	....
Wurzelstock .	Marktware	0,9945	—	1,5080°	5,75[1])	42,5	48,25	....

[1]) Die Bestimmung ist 8 Wochen nach der Destillation erfolgt.

Die Löslichkeit der Öle ist verschieden: Das Öl aus den Spitzen ist im Verhältnis 1 : 5 unter Trübung in 90% A. l. und 1 : 18 in 70% A. Das Öl an dem Wurzelstock (Madison Nr. 2) ist in 70% und 90%ig. A. in jedem Verhältnis l., das Öl Nr. 3 löst sich in 6 Vol. 90%ig. A. oder in 40 Vol. 70%ig. A. *Phenole* konnten in den Ölen nicht nachgewiesen werden. *Aldehyde* sind vorhanden, und war in den Wurzeln in geringerer Menge als in den Teilen über der Erde. Das Öl Nr. 1 enthält Buttersäure und Önanthylsäure in gebundener Form. Die Zus. der aus den verschiedenen Pflanzenteilen destillierten Öle ist verschieden, wie aus den Siedekurven der verseiften Öle hervorgeht. Weitere Unterss. sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2387—94. Oktober. [3/8.] 1815. Washington. Bureau of Plant Industry.) STEINHORST.

Harvey C. Brill, *Die Enzyme des Kakaos.* Die Unterss. ergaben, daß das die Kakaobohne umgebende Fruchtfleisch eine größere Zahl von Enzymen enthält als die frische Bohne selbst. Das Fruchtfleisch ließ die Ggw. von Casease, Protase, Oxydase, Raffinase und Invertase erkennen, die frische Bohne von Casease, Raffinase u. sehr stark von Oxydase. Die fermentierte Bohne reagierte auf Casease, Protease, Oxydase, Diastase, Raffinase u. Invertase. Protease u. Invertase müssen also während des Fermentierungsvorganges aus dem Fruchtfleische in die Bohne eingedrungen sein, während sich Diastase während dieses Vorganges in der Bohne entwickelt. Die Ggw. der Enzyme beeinflußt demnach zweifellos die Art der Fermentierung, und es ist notwendig, die Temp. während dieses Vorganges zu beachten, damit nicht Enzyme durch zu hohe Temp. zerstört werden. (The Philippine Journ. of Science **10**. A. 123—33. März. [26/2.] 1915. Manila. P. I. Lab. für organ. Chem. Bureau of Science.) RÜHLE.

P. Q. Keegan, *Mitteilungen über Pflanzenchemie.* (Chem. News **111**. 289; C. **1915**. II. 714.) *Phalaris arundinacea.* Die Blätter enthielten 2% Wachs mit Carotin, Phytosterin u. a., aber keine Glyceride. Der wss. Auszug der Blätter gab starke Rkk. auf Zucker, insbesondere Rohrzucker, sowie auf eine Pentose. Die Asche der getrockneten Blätter betrug 7,4%; sie bestand zu 35,7% aus l. Salzen, 37,5% SiO_2, 10,2% CaO, 4,8% MgO, 6,7% P_2O_5, 6,1% SO_3, 12,3% Cl, etwa 2% Fe_2O_3 und Mn_2O_3; l. Carbonate waren nicht vorhanden. Die Blüten enthielten nur Spuren Carotin, wenig Gerbstoff und Nitrat, viel Saccharose, mit etwas freier Lävulose, u. einen purpurroten Farbstoff. Die Wurzeln enthielten viel Pektinstoffe, Nitrate, Rohrzucker u. Pentosane. Die Asche enthielt nur 2,8% P_2O_5. — *Lythrum salicaria.* Die Wurzel enthielt eine große Menge Gerbstoff (Gallotannin). Die Pflanze, ohne Wurzel und Blüten, enthielt viel Schleimstoffe, ferner Stärke, Glucose und etwas freie Lävulose, Gerbstoff, Carotin und ein gelbes Harz. Die Asche in der Trockensubstanz betrug 7,3% und bestand aus 25,6% l. Salzen, 4,4% SiO_2, 32% CaO, 3,5% P_2O_5, 9,5% SO_3, 4,6% Cl u. etwa 3% Fe_2O_3 und Mn_2O_3; l. Carbonate und Phosphate waren nicht vorhanden. Die Blüten enthielten Gerbstoff (Gallotannin) und einen roten Farbstoff. — *Calluna vulgaris.* Die Pflanze ohne Wurzel war mit einer korkartigen Schicht (Cutin mit 68% C) überzogen und enthielt etwas fettes Öl, viel Carotin, wenig Harz, viel Quercitrin und Myricitrin; außerdem waren vorhanden etwa 7% eines ausgesprochenen Catecholgerbstoffs mit starken chromogenen Eigenschaften; ferner fanden sich viel Stärke, Gummi, Pentosane u. Ca-Oxalat abgeschieden vor. Der Gehalt der Pflanze an Albuminoiden schwankte je nach der Jahreszeit von 5—9% der Trockensubstanz, ebenso an Asche je nach Jahreszeit, Boden und Lage von 3,2—6,3%. Vf. fand 2,4% Asche, enthaltend (%) l. Salze 31, SiO_2 21,6, CaO 17, MgO 8,7, P_2O_5 7,3, SO_3 6,5, Cl 2,2, Fe_2O_3 und Mn_2O_3 8,9%, sehr wenig Carbonate. — *Senecio jacobaea.* Die Blätter enthielten Wachs, Carotin, ein Flavon, wenig Harz und Saccharose, viel Nitrate, wenig Kaffeegerbstoff, viel Schleimstoffe und einen nicht näher bekannten Bitterstoff. Die Asche betrug 13,4% der Trockensubstanz u. enthielt (%) l. Salze 41, SiO_2 4,1, CaO 23,4, MgO 3,2, P_2O_5 5,15, SO_3 8,5, Cl 9,6, wenig Mn, keine l. Carbonate. — Wegen der morphologischen und pflanzenphysiologischen Erörterungen muß auf das Original verwiesen werden. Ergänzend zu der frühere Arbeit (l. c) wird bemerkt, daß das Tannoid der Blätter von *Nymphaea alba* Myri citrin war, und daß der Gehalt der Blattasche an P_2O_5 2,13% (nicht 5,15%) betrug. (Chem. News **112**. 203—5. 22/10. 1915. Patterdale. Westmorland.) RÜHLE.

J. H. Long, Mary Hull und **H. V. Atkinson**, *Über die digestive Aktivität sowie die Zusammensetzung der verschiedenen Pankreasfraktionen.* Teil I. LON und FENGER (vgl. S. 22) haben den Preßsaft von *Pankreas* durch Zentrifugiere in drei Fraktionen zerlegt. Die verschiedenen Eigenschaften, sowie die Zus. dieser Fraktionen ist beschrieben; eingehend ist die Verteilung, sowie die Menge der vorhandenen Fermente untersucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2427—30. Ok [31/7.] 1915. Chicago. Northwestern Univ. Medical School.) STEINHORST.

Adolf Oswald, *Die Beziehungen der Schilddrüse zum Blutkreislauf und dessen Nervenapparat.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Unterss. wurden mit Jodthyreoglobulin, von Hammel-, Schweins- und Kalbsschilddrüsen und von menschlichen Kröpfen stammend, an Kaninchen, Hunden und Katzen ausgeführt. Dieses übt zu 0,2 bis 0,5 g intravenös beigebracht, bei Tieren, die nicht mit anderen den Blutdruck beeinflussenden Substanzen vorbehandelt waren, keinen Einfluß auf Blutdruck oder Herzrhythmus aus. Dagegen wirkt es steigernd auf den Nerventonus, besonders der das Herz und die Gefäßbahnen versorgenden Nerven. Manche Tierarten

oder Rassen, wie Foxterriers, mit von vornherein leicht ansprechendem Nervensystem werden schon durch geringe Mengen Jodthyreoglobulin derart beeinflußt, daß sich ein unmittelbarer Einfluß auf die Pulsfrequenz, im weiteren auch auf den Blutdruck, bemerkbar macht, wodurch sich die Beobachtungen mancher Autoren über Zunahme der Pulsfrequenz und Blutdrucksteigerung, sowie die gesteigerte Pulsfrequenz bei chronischer Zufuhr von Schilddrüsensubstanz, erklären. — Bei Verwendung von Vollextrakt der Schilddrüse erhält man geringe Blutdruckverminderung, deutlicher, wenn man das Extrakt durch Kochen enteiweißt und etwas einengt. Diese Wrkg. kommt aber auch vielen anderen Drüsenextrakten zu und ist möglicherweise auf Cholin zurückzuführen. (Zentralblatt f. Physiol. **30**. 509—11. November 1915 [teilweise 1913*]. Zürich. Pharmakolog. Instit. der Univ.) SPIEGEL.

G. Haberlandt und **N. Zuntz**, *Über die Verdaulichkeit der Zellwände des Holzes.* (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1915**. 243; C. **1915**. I. 1326.) Um die Verdaulichkeit, bezw. den Nährwert des Holzmehles oder Holzschliffes zu prüfen und zahlenmäßig festzustellen, wurden sorgfältige Fütterungsverss. mit Birkenholzschliff am Schafe durchgeführt. Der lufttrockene Holzschliff besaß folgende Zus. W.: 4,56%, Trockensubstanz: 95,44%, Asche: 0,46%, organische Substanz: 94,98%, N: 0,108%, also Rohproteid: 0,675%, Rohfett: 0,45%, Rohfaser: 32,3%, N-freie Extraktivstoffe: 61,56%. Die Fütterungsverss. ergaben, daß schwach oder mäßig verholzte Zellwände, wie sie im Birkenholz vorliegen, vom Wiederkäuer unter den angegebenen Versuchsbedingungen in sehr weitgehendem Maße verdaut werden. Die mikrochemische und mkr. Unters. hat ferner den Grund aufgedeckt, weshalb nur bei sehr weitgehender Zerkleinerung des Holzes eine bedeutendere Ausnutzung desselben zu Ernährungszwecken möglich ist. Die sehr stark verholzten Mittellamellen schützen nämlich, wenn sie intakt bleiben, die sekundären Verdickungsschichten in hohem Maße vor den Angriffen der Verdauungsenzyme, bezw. der Bakterien. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1915**. 686—708.) DÜSTERBEHN.

Hubert Schulte, *Untersuchungen über Stoff- und Energieverbrauch der Spulwürmer.* Mitgeteilt von **O. Krummacher**. Eine vollständige Energiebilanz durch Ermittlung des Brennwertes sämtlicher Einnahmen und Ausgaben aufzustellen, mußte aufgegeben werden, weil es nicht gelang, die von den Würmern ausgeschiedene Valeriansäure von der NaCl-haltigen Fl., in der sie lebten, so zu trennen, daß der Calorienwert bestimmt werden konnte. Es wurde daher zunächst untersucht, in welchem Maße das Glykogen, in dem nach WEINLANDs Unterss. der hauptsächliche Energiespender erblickt wurde, am Energieverbrauch beteiligt ist. Es wurden die Würmer in 2 Hälften geteilt, in einer alsbald nach Einlieferung vom Schlachthof, in der anderen nach 48-stündigem Verweilen in Lsg. von 1% NaCl bei 38° Glykogen und Verbrennungswärme bestimmt. Von dem Calorienverlust entfielen in 5 Verss. auf Glykogen 63—100, durchschnittlich 80%. Der Fettgehalt zeigte nach dem Hunger durchweg eine Zunahme, Zucker wurde nicht oder wenig verbraucht. — Das aus den Ascariden gewonnene Glykogen hatte den Brennwert von 4,191 Calorien für 1 g und steht damit den bisher untersuchten Präparaten anderer Herkunft genügend nahe, um gleiche chemische Beschaffenheit annehmen zu dürfen. (Zentralblatt f. Physiol. **30**. 505—8. November 1915. Münster. Physiologisches Institut.) SPIEGEL.

A. Durig, C. Neuberg und **N. Zuntz**, *Ergebnisse der unter Führung von Prof. Pannwitz ausgeführten Teneriffaexpedition 1910. IV. Die Hautausscheidung in dem trockenen Höhenklima.* Beim Bergsteigen in den Cañadas auf Teneriffa war der abgesonderte Schweiß, dessen Menge in besonderer Weise berechnet wurde, regelmäßig reicher an N, in geringerem Grade reicher an Cl, als der von denselben

Personen bei körperlicher Arbeit in Berlin abgeschiedene. Auch bei denjenigen Personen, für die derartige Parallelversuche nicht vorlagen, war der Gehalt an beiden Bestandteilen auf Teneriffa gegenüber allen Erfahrungen auffallend hoch. Aus der Höhe allein ist der Unterschied nicht erklärbar; es muß zur Erklärung auch an die hochgradige Trockenheit der Luft, vielleicht auch an die sehr starken besonderen Einww. auf die Haut gedacht werden, die sich neben der Trockenheit aus dem jähen Wechsel der Tag- und Nachttemperaturen, der Wärmewirkungen in Sonne und Schatten und der andauernden intensiven Lichtstrahlung bei Tage ergeben. Die mehrfach beobachtete Steigerung der Nierenabsonderung bei anstrengenden Märschen trat auch in den meisten der vorliegenden Verss. auffällig zutage. (Biochem. Ztschr. **72**. 253—84. 15/12. 1915. [29/9. 1914.].) SPIEGEL.

Elmer Berry, *Über die Abhängigkeit des Stickstoff- und Chlorgehaltes des Schweißes von der Diät.* Bei niedrigem, mittlerem und hohem Eiweißgehalt der Nahrung zeigte die Zus. des bei körperlicher Arbeit stets gleicher Art abgesonderten Schweißes bzgl. N und Cl keine erheblichen Verschiedenheiten. Auch für die Ausscheidung dieser Bestandteile im Harn spielt die Kostform keine Rolle. Von Bedeutung sind die Unterschiede in Menge und Beschaffenheit des Harns bei Ruhe und bei Arbeit. Diese vermehrte die Harnentleerung, auch bei intensivem Schwitzen. Die D. des Arbeitsharns war meist geringer, die Farbe heller, die Rk. weniger sauer, die N-Ausscheidung, prozentual niedriger, doch für die Zeiteinheit absolut gleich der im Ruheharn. Die Ausscheidung von Cl war dagegen im Arbeitsharn ungeheuer vermehrt, auch im Prozentgehalt. (Biochem. Ztschr. **72**. 285—302. 15/12. 1915. [29/7. 1914.] Berlin. Tierphysiolog. Instit. der Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.) SPIEGEL.

Albrecht Hase, *Weitere Beobachtungen über die Läuseplage.* 1. Über die „Gewöhnung an Läusestiche". Es fanden sich Personen, die, seit Monaten unter Verlausten lebend, nie von Läusen angefallen werden, ohne daß prophylaktische Mittel benutzt wurden. Andere wurden stark befallen und waren gegen die Stiche von Anfang an und auch noch nach Monaten voll empfindlich, während wieder andere von Anfang an die Stiche nicht spürten. Schließlich gibt es eine Gruppe solcher, die anfangs empfindlich, nach einigen Monaten aber unempfindlich waren, also gegen den Stich immun wurden.

2. Die Frage des persönlichen Läuseschutzes und über die Wirkung und den Wert der sogenannten (prophylaktischen) Abwehrmittel. Es werden nicht weniger als 181 Mittel angeführt, die im Laufe des Feldzugs angepriesen wurden. Die größte Zahl ist völlig wirkungslos, und auch unter den besseren ist keins, das einen wirklichen, dauernden Schutz vor Läusebefall gewährt; im günstigsten Falle und bei Anwendung stärkster Dosen schützen sie nicht länger als 1—2 Tage. Gegen dauernde Anwendung sprechen die starke Geruchsbelästigung und eventuell gesundheitliche Schädigungen, wie brandfleckenähnliche Stellen beim Tragen von *p*-Dichlorbenzolsäckchen, Nierenreizungen bei Anwendung von äth. Ölen. Irgendein typisches Verhalten bei Anwesenheit von Pferdegeruch, starkem Schwitzen, starker Körperbehaarung ließ sich nicht feststellen, wohl aber eine Empfindlichkeit der Läuse gegen die bei mangelhafter Luftzirkulation in der Unterkleidung eintretende Temperaturerhöhung.

3. Über den Erfolg des bisherigen Kampfes gegen die Verlausung sowie Ausblicke für die Zukunft dieser Frage. Es ist möglich, im Stellungskampfe durch Zusammenarbeiten verschiedener Faktoren in ständiger Arbeit eine Truppe auch für längere Zeit läusefrei zu machen oder doch den Grad

der Verlausung auf ein erträgliches Mindestmaß herabzudrücken. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 153—63. 29/11. 1915. Jena.) SPIEGEL.

H. Sikora, *Bemerkungen zu der Arbeit: „Zur Bekämpfung der Kleiderläuse," von Dr. A. Zucker in Heft 4, Bd. 76 dieser Zeitschrift.* (Vgl. C. **1915**. II. 418.) Die Bemerkungen richten sich gegen einige im Referat nicht wiedergegebene anatomische und biologische Angaben ZUCKERS. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 163—64. 29/11. 1915. Hamburg. Instit. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) SPIEGEL.

C. Richard Böhm, *Die physiologischen Wirkungen der seltenen Erden.* Zusammenfassende kritische Besprechung der einschlägigen Verhältnisse unter Berücksichtigung hierüber vorliegender Arbeiten. Nach noch nicht veröffentlichten, im Jahre 1898 im SCHMITTschen Laboratorium in Wiesbaden im Auftrage von GROSSBACH angestellten Versuchen wirkt *Didymchlorid* in stärkerer Lsg. (2%) auf Schimmelpilze (z. B. Penicillium glaucum u. Mucor mucedo), sowie auf Hefe etwas entwicklungshemmend. (Chem.-Ztg. **39**. 875—78. 17/11. 895—97. 24/11. 1915.) RÜHLE.

Hans Freund, *Beiträge zur Kenntnis der Kyrine.* (Vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. **0**. 61; C. **1914**. I. 1199.) Es wurde die biologische Wrkg. des Gluto- u. Globinokyrinsulfats an Meerschweinchen studiert, um zu erfahren, ob diese Verbb. im Verhältnis zu ihren Ausgangsstoffen Änderungen der Giftwrkgg. erkennen lassen, und ob so etwaige Aufschlüsse über die Zus. und Wrkg. zu erlangen sind. Die Ergebnisse waren folgende. Das *Globinokyrin* ist wesentlich weniger giftig als sein Ausgangskörper, das Globin. Dasselbe gilt von dem *Glutokyrin.* In Gaben von 0,1—0,2 g ist letzteres völlig ungiftig. Es läßt sich also auch hier gegenüber dem Ausgangsstoff, der Gelatine, welche in den bei dem Vers. angewandten Mengen gleichfalls indifferent ist, keine Wrkg. feststellen. Hervorzuheben ist der im Anschluß an die Einspritzung der untersuchten Eiweißkörper bei den Versuchstieren sich entwickelnde kachektische Zustand, der sich in der ständig zunehmenden Gewichtsabnahme und zuweilen leichten Schwankungen der Körperwärme geltend machte. (Pharm. Zentralhalle **56**. 663—67. 11/11. 1915. Radebeul.) DÜSTERBEHN.

A. G. Barladean, *Über Reinigung und physiologische Wirkung der Tierkohle.* V. hat festgestellt, daß die sog. chemisch reine Tierkohle des Handels selbst nach wiederholter Verkohlung und wiederholtem Auskochen mit Natronlauge und HCl noch Stoffe enthält, welche in W. l. sind und das Wurzelwachstum von Weizenkeimlingen günstig beeinflussen. Bei dieser Gelegenheit macht Vf. darauf aufmerksam, daß wir in der Wurzelentw. eine ausgezeichnete biologiche Rk. gegen die verschiedenen Chemikalien besitzen. Ist die betreffende Substanz für die Pflanze giftig, so äußert sich dies dadurch, daß die Anzahl der Wurzeln ganz bedeutend steigt, die Behaarung aber sehr spärlich ist, während im entgegengesetzten Falle die Wurzeln weniger zahlreich, aber sehr lang, weiß und reichlich behaart sind. Diese Unterschiede treten bereits in den ersten 24 Stdn. der Entw. auf. (Pharm. Zentralhalle **56**. 683—87. 17/11. 1915. Genf.) DÜSTERBEHN.

G. Marza, *Die Ausscheidung des Chinins durch die Milchwege der Frau.* Zur Identifizierung des Chinins in der Milch diente eine Abänderung des DRAGENDORFFschen Verf., durch welche es möglich war, in vitro 1 mg Chininsulfat in 200 ccm Milch nachzuweisen. Die Ergebnisse der Unters. waren folgende: Das der Frau per os zugeführte Chinin wird durch die Milch nicht wieder ausgeschieden. Die Ausscheidung des Chinins durch den Harn beginnt 10—15 Min. nach der Darreichung des Alkaloids und setzt sich bis zu 73 Stdn. und länger fort. (Buletinul

de Chimie **17**. 138—41. Juli-September. [26/6.] 1915. Bukarest. Analyt. Lab. d. med. Fakultät.) DÜSTERBEHN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

D. Acél, *Über Kongorotnährböden.* Die von SCHMITZ (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **76**. 306; C. **1915**. II. 421) empfohlenen Zusätze bedeuten für gut wachsende Typhusstämme keine Verbesserung des von LIEBERMANN und Vf (Dtsch. med. Wochenschr. **40**. Nr. 51) angegebenen Nährbodens, der am besten nach der dort angegebenen Vorschrift angefertigt wird. (Zentralblatt. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 204—7. 29/11. 1915. Budapest. Hygien. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

F. M. Scales, *Eine neue Methode, Cellulose für Celluloseagar zu fällen.* Für diesen, zur Züchtung von Cellulosezerstörern notwendigen *Nährboden* wird die Cellulose (5 g mit W. befeuchtetes Filtrierpapier) in auf 60—65° abgekühltem Gemisch von 100 ccm konz. H_2SO_4 mit 60 ccm dest. W. unter lebhaftem Schütteln gel., dann durch Auffüllen mit k. Leitungswasser so schnell wie möglich auf 2 l aufgefüllt. Das in feinen Flocken ausfallende Prod. wird in bestimmter Weise auf ein Filter gebracht u. mit dest. W. ausgewaschen, schließlich nach Durchbohrung des Filters mit W. heruntergespült und nach Auffüllen auf 500 ccm zu 500 ccm nährstoffhaltigem Agar zugefügt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 661—63. 10/12. 1915. Washington. Bodenbakteriolog. Lab. d. U. S. Department of Agriculture.) SPIEGEL.

O. Fürnrohr, *Studien über Veränderungen des physiologischen Zustandes von Betriebshefen.* (Vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen **38**. 1029; C. **1915**. II. 1029.) Die Verss. über den Einfluß verschiedener Salze auf die *Gärkraft der Hefe* wurden fortgesetzt. Die gärkraftfördernde Wrkg. von *$CaSO_4$* wurde von neuem bestätigt. Waschverss. ergaben, daß dest. W. gegenüber dem Betriebswasser als Waschwasser der Hefe ungeeignet ist, wohl deshalb, weil es keine Salze ($CaSO_4$) enthält. Auf dieser Tatsache beruht wohl auch die Erscheinung, daß Hefe in *Brauereien*, welche nur weiches W. zur Verfügung haben, degeneriert. Es wurde ferner die Reizwrk. von Mg-Salzen ausprobiert. Die Wrkg. der *Mg-Salze* ist geringer, als diejenige von $CaSO_4$. Auch *Asparagin* kann die Gärkraft erhöhen, ebenso *$CaCO_3$*. Der Gips fördert die Gärkraft sowohl in fester Form, als auch in Form des gips gesättigten W.; die Wrkg. des festen $CaSO_4$ ist aber größer. Verss. über d. Verh. von $CaSO_4$ beim Anstellen und bei der Gärung haben ergeben, daß die mit $CaSO_4$ (bezw. mit $CaCO_3$) gewaschene Hefe an *Eiweiß* abgenommen hat. Auch nach der Gärung ist die Trieb- und Gärkraft der mit Zusätzen gewaschenen Hefen höher als bei den ohne solche gewaschenen Hefen. Auch das geerntete Hefequantum wird in gleicher Weise erhöht. Vf. berichtet ferner über Verss. über die Reizwrk. von *Ca-Phosphat*. Die Gärkraft wird durch Ca-Phosphat nicht in dem Maße erhöht, wie durch $CaSO_4$. Das vorteilhafteste Regenerationsmittel für die Praxis wäre somit Gips. In weiteren Verss. beschäftigt sich Vf. mit dem Einfluß von $CaSO_4$ und $CaCO_3$ auf die „überhaupt vorhandene Gärkraft", mit dem Einfluß der Zuckerkonz. auf die Gärkraft und auf die Säurezahl usw. Die große Reizwrk. von $CaCO_3$ auf die Hefe steht vielleicht im Zusammenhang mit der Neutralisation der gebildeten S. Mit zunehmender Konz. der Zuckerlsg. nimmt die Gärkraft der Hefe rasch ab.. Die Säurezahlen waren um so höher, je stärker die Zuckerlsg. vergoren wurde, und je konzentrierter sie war. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **38**. 345—47. 30/10. 353—55. 6/11. 361—64. 13/11. 1915.) SCHÖNFELD.

P. Portier, *Widerstandsfähigkeit gewisser von Insekten stammender Rassen des B. subtilis gegenüber chemischen Mitteln.* Die Larven von Tenebrio molitor u. die Raupen von Myelois Cribrella beherbergen normalerweise eine der Gruppe des B. subtilis angehörende Mikrobe. Vf. hat die von den genannten Larven stammende Mikrobe auf reiner oder glycerinhaltiger Fleischbrühe, bezw. auf glycerinhaltiger Hefeabkochung kultiviert und die Widerstandsfähigkeit dieser Reinkulturen gegen chemische Verbb. studiert. Es ergab sich, daß diese Kulturen gegen 5%ig. Phenollösung über 50 Stdn., gegen 20%ig. Formollsg. über 25 Stdn., gegen 10%ig. Jodtinktur über 24, aber weniger als 48 Stdn., gegen BOUINsche Fixierfl. über 13, aber weniger als 24 Stdn., gegen 95%ig. A. über 14 Monate, gegen Nelkenöl über 4 Stdn., gegen Terpentinöl u. Zedernöl über 15 Stdn., gegen Chlf. über 14 Monate beständig waren und durch sd. absol. A., sd. Ä. und sd. Chlf. nicht abgetötet wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 397—99. [27/9.* 1915.].) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. P. Gregersen, *Untersuchungen über die desinfizierende Kraft der desinfizierenden Stoffe im Verhältnis zu ihrer Konzentration.* Mittels der Granatenmethode von KRÖNIG u. PAUL läßt sich die Vernichtungszeit einer bestimmten Bakterienart durch eine gegebene Lsg. eines gegebenen Desinfektionsmittels mit befriedigender Genauigkeit — die Abweichungen gehen bis zu ca. $^1/_8$ des Wertes — bestimmen. Vf. nimmt den reziproken Wert der Vernichtungszeit als numerischen Ausdruck für die desinfizierende Kraft eines Antisepticums unter den betreffenden Verhältnissen von Konzentration, Temp., Bakterienart. Unter Benutzung dieses Maßes ergab sich die desinfizierende Kraft für wss. Lsgg. von HCl, $HgCl_2$, J + KJ, H_2O der Konzentration einfach proportional, von Phenol, Thymol u. Choralhydrat dagegen proportional der vierten Potenz der Konzentration.

Bei Stoffen, für die in dieser Weise ein konstantes Prod. von Vernichtungszeit und irgend einer Potenz der Konzentration ($C^n \cdot T = k$) sich nachweisen läßt, wird diese „Desinfektionskonstante“ als Ausdruck für die desinfizierende Kraft des betreffenden Stoffes gebraucht werden können. Kennt man sie, so kann man die desinfizierende Kraft jeder beliebigen Konzentration dieses Stoffes bei gegebener Temp. und gegenüber der gegebenen Bakterienart berechnen. Man kann ferner zum Vergleich der desinfizierenden Kraft verschiedener Stoffe das Verhältnis zwischen den reziproken Werten ihrer Desinfektionskonstanten benutzen. — Die angeführten Verss. wurden an Staphylococcus pyogenes aureus, Bact. coli, Bac. prodigiosus und Bac. typhosus ausgeführt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. **77**. 168—85. 29/11. 1915. Kopenhagen. Inst. f. allgem. Pathologie d. Univ.) SPIEGEL.

A. G. Barladean, *Sterilisieren, Reinigen und Verbessern der Medizinal- und Laboratoriumgläser.* Es wird gezeigt, daß durch eine 15 Min. lange Behandlung der Gläser mit Wasserdampf dasselbe erreicht wird, wie durch umständliches Sterilisieren im Dampftopf, Autoklaven etc. Die Wrkg. des Wasserdampfes wird dadurch gesteigert, daß nicht abgetötete Mikroorganismen weggespült werden. Die Beschreibung einer Abänderung des ABEGGschen Ausdämpfungsapparat wird folgen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **53**. 605—9. 28/10. 617—20. 4/11. 1915; Pharm. Zentralhalle **56**. 632—37. 28/10. 1915. Bern. Botan. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Koelsch, *Gewerbliche Vergifungen durch Celluloidlacke in der Flugzeugindustrie.* Die in der Flugzeugindustrie verwendeten Lacke stellen fast immer Auflösungen von Acetylcellulose in verschiedenen Lösungsmitteln (Chlf., CCl_4, Tetra-

chloräthan, Dichlorhydrin, Aceton, Amylacetat, Ameisensäure etc.) dar. Über die in der Literatur bekannt gewordenen Erkrankungen, welche durch das Einatmen dieser Stoffe hervorgerufen worden sind, wird ein Überblick gegeben und über eigene Beobachtungen berichtet. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1567—69. 16/11. 1915. München.) BORINSKI.

Franz Ickert, *Über eine Fleischvergiftungsepidemie durch Bacillen der Gärtnergruppe (Rattenschädlinge).* Eine Vergiftung von 20 Mannschaften konnte bakteriologisch und serologisch auf Bacillen der Gärtnergruppe zurückgeführt werden, die auch in dem bei der verdächtigen Mittagsmahlzeit verwendeten Fleische nachgewiesen wurden. Der aus dem Fleisch — es war in Blöcken von etwa 3 kg $2^1/_2$ bis 3 Stdn. gekocht — isolierte Stamm war nicht für Mäuse und Meerschweinchen, wohl aber für Ratten pathogen, ist danach zu den Rattenschädlingen zu rechnen. Die Infektion des übrigens auch in einem zu warmen Raume aufbewahrten Fleisches dürfte nach Lage der Dinge durch die zahlreich vorhandenen Ratten erfolgt sein. Die Sterilisation erstreckt sich beim Kochen so großer Fleischstücke offenbar nicht bis in die innersten Teile. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **77**. 142—52. 29/11. 1915. Bakteriolog. Untersuchungsstelle X.) SPIEGEL.

Lendrich, *Bieten verzinkte Stahlblechkessel und Gefäße aus Zink Vergiftungsgefahr?* Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß Zink nur eine begrenzte Widerständsfähigkeit besitzt und leicht von alkal. und sauren Fll. angegriffen wird. Gegenstände, die direkt zur Herst. von Nahrungs- u. Genußmitteln dienen, sollen darum möglichst nicht aus Zink oder verzinktem Eisen bestehen. Die Gefahr, die durch den Genuß von Speisen droht, welche Zink in Form von ll. Salzen enthalten, soll nicht unterschätzt werden. (Gesundheitsingenieur **38**. 568—69. 4/12. 1915. Hamburg.) BORINSKI.

J. Pritzker, *Über hygienische Milch.* Eingehende Betrachtungen über den Wert der Milch als Nahrungsmittel, die Zus. der Milch, die Verunreinigung derselben mit Bakterien, die Gefahren, welche der Genuß einer derart verseuchten Milch mit sich bringt, und die Bekämpfung dieser Gefahren durch Sterilisieren der Milch und vor allem durch Gewinnung hygienisch einwandfreier, roher Milch. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **53**. 583—87. 14/10. 593—97. 21/10. 609—12. 28/10. 624—28. 4/11. 1915. Frauenfeld.) DÜSTERBEHN.

Hugo Kühl, *Die Pasteurisierung der Milch.* Vf. weist darauf hin, daß die durch aseptisches Melken in entkeimte Flaschen gewonnene Vorzugsmilch zu teuer ist, und begrüßt deshalb die Biorisator- u. Degermatorverf. als vorzügliche Methoden zur Gewinnung einer keimarmen Kindermilch. (Pharm. Zentralhalle **56**. 595 bis 597. 14/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

J. Boes, *Über den Salpeterzusatz zu Wurstwaren.* Nach Ansicht des Vfs. ist ein Salpeterzusatz zu Wurst- und Fleischwaren nicht nur aus gesundheitlichen Gründen bedenklich, sondern auch technisch unnötig, daher zu verbieten. (Pharm. Zentralhalle **56**. 614—15. 21/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

J. Vintilesco, *Über die Toxine des verschimmelten Brotes.* Es wurden verschimmelter Zwieback und verschimmeltes Brot, sowie unverdorbener Zwieback und unverdorbenes Brot erster und zweiter Güte nach dem Verf. von STAS untersucht. In Frage kommen hier das saure äth. und das alkal. Chloroformextrakt. Es ergab sich, daß in den verschimmelten Backwaren giftige, nicht krystallisier

bare, den Ptomainen vergleichbare Substanzen enthalten sind. Von den aus verschimmeltem Brot isolierten Substanzen zeigten die giftigsten paralysierende und krampferregende Eigenschaften und das chemische Verhalten der Alkaloide und Leichenptomaine. Auch im gut erhaltenen Brot, sowie im frischen Brot zweiter Güte fanden sich Spuren von Substanzen, welche in ihrem chemischen Verhalten an Ptomaine erinnerten, aber ungiftig waren. Ihre B. scheint im letzteren Falle auf die Art der Brotbereitung oder auf eine mehr oder weniger zuweit gehende Gärung des Teiges zurückzuführen zu sein. (Buletinul de Chimie **17**. 119—27. Juli-Sept. 1915.) DÜSTEBEHN.

Medizinische Chemie.

Pietro Montuschi, *Über das Verhalten des Harnstickstoffs bei der durch Sublimat hervorgerufenen akuten Nephritis und prognostischer Wert der Harnstoffausscheidungskurve.* Aus klinischen Beobachtungen hatte sich die Wahrscheinlichkeit ergeben, daß eine unmittelbare und dauernde Steigerung der Harnstoffausscheidung ein günstiges Anzeichen für die Prognose der Sublimatnephritis darstellt. Bestst. es Gesamt-N und des Harnstoff-N (NaOBr-Methode, Xanthydrolmethode) an Kaninchen, welche durch subcutane Injektion von 4 ccm 5‰ig. $HgCl_2$-Lsg. nephritisch gemacht wurden, bestätigten diese klinischen Resultate. Nach einer Periode spärlicher N-Ausscheidung und verminderter Diurese erfolgt plötzlich ein beträchtliches Ansteigen des Gesamt-N, welches fast ausschließlich auf eine Zunahme der Harnstoffausscheidung zurückzuführen ist und mit einer Steigerung der Diurese zusammenfällt. Gleichzeitig verändert sich das Blutbild, indem eine in der ersten Periode der Vergiftung bestehende Hyperleukocytose abklingt. Der letztere Umstand läßt es möglich erscheinen, daß die vermehrte Harnstoffausscheidung in der 1. Periode nicht bloß auf eine Ausschwemmung von retiniertem, während des normalen Zellstoffwechsels gebildetem N zurückzuführen ist, sondern daß sich hierzu z. B. von Harnstoff aus dem durch das $HgCl_2$ zerstörten Gewebe und aus dem Zerfall der Leukocyten addiert. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 193—210. 1/9. [uni] 1915. Florenz. Istit. di studii superiori. Lab. di materia medica.) GUGGENHEIM.

Pietro Montuschi, *Über die Möglichkeit der Erzeugung von Nephritis durch Einführung von Substanzen in den Kreislauf, die nur eine mechanische Wirkung auszuüben vermögen.* Die Bedeutung mechanischer Nierenreizung durch Bakterien bei Infektionskrankheiten erhellte aus Verss. an Kaninchen, welchen intravenös verschiedene feine Pulver indifferenter Natur — Ruß, Tusche, $BiCO_3$, Ibit (Wismutjodidtannat), kolloidale Kohle — injiziert wurde. Diese Substanzen bewirkten in der Reihe nach abnehmender Intensität Nierenreizungen. Nur die kolloidale Kohle war völlig unschädlich. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 269—75. 15/9. 1915. Florenz. Istit. di studii superiori. Lab. di materia medica.) GUGGENHEIM.

G. Salus, *Die Hämolysinreaktion (Weil-Kafkasche Reaktion) der Cerebrospinalflüssigkeit bei Meningitis.* In den Fällen, in welchen die gebräuchlichen Verff. zur Diagnose der Meningitis versagen, läßt sich die Hämolysinrk. mit gutem Erfolg für dieselbe anwenden. Die Technik der Rk. wird beschrieben, Untersuchungsbefunde werden mitgeteilt. (Wien. klin. Wchschr. **28**. 1193—95. 4/11. 1915. Prag. Hyg. Inst. d. Deutschen Univ.) BORINSKI.

Michael v. Eisler, *Über Immunisierung mit durch Formaldehyd verändertem Tetanustoxin.* In früheren Verss. war es gelungen, durch einmalige Injektion von durch Formaldehyd verändertem Tetanustoxin bei Meerschweinchen u. Kaninchen

beträchtliche Mengen von Antitoxin zu erzeugen. Es sollte nunmehr die praktische Verwendbarkeit der Immunisierung mit dem Formol-Tetanustoxin geprüft werden. In den meisten Fällen wurde ein Toxin benutzt, das durch Versetzen mit 1,5 bis 2‰ Formaldehyd und Stehenlassen im Brutschrank entgiftet war. Verss., durch ein- bis zweimalige Injektion geringer Mengen des Toxins eine aktive Immunität beim Menschen zu erzielen, führten nicht zum Ziel. (Wien. klin. Wchschr. **28**. 1223—25. 11/11. 1915. Wien. K. K. serotherapeut. Inst.) BORINSKI.

Martin Engländer, *Über intravenöse Kochsalzinfusionen bei Typhus abdominalis.* Bericht über günstige Heilerfolge mit Kochsalzinfusionen besonders bei schweren Typhusfällen. (Wien. klin. Wchschr. **28**. 1227—30. 11/11. 1915. Baden. K. u. K. Garnisonspital Nr. 27.) BORINSKI.

H. Wintz, *Untersuchungen über den Antitoxingehalt im Serum Tetanuskranker.* Es sollte experimentell nachgeprüft werden, ob es möglich ist, an Stelle des Tetanusserums das Serum Tetanuskranker als Antitoxin zu verwenden. Aus den Verss. ging hervor, daß das Serum Tetanuskranker Antitoxin enthält, das in vitro Tetanusgift zu paralysieren vermag. Der antitoxische Titer ist je nach dem Stadium der Erkrankung verschieden, gewöhnlich am höchsten in oder kurz nach beginnender Rekonvalescenz. Ein Schutzwert für Mäuse konnte zwar festgestellt werden, dagegen fehlte jeglicher Heilwert. Selbst die höchsten Antitoxinwerte waren so gering, daß eine therapeutische Verwertung des Serums Tetanuskranker aussichtslos erscheint. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1564—66. 16/11. 1915. Erlangen. Reservelazarett.) BORINSKI.

Syring, *Vaccineurin und Trigeminusneuralgie.* Vaccineurin ist eine Mischung von verschiedenen Bakterienautolysaten. Als Indication wird unter anderem Trigeminusneuralgie angegeben. In dem geschilderten Falle hat sich das Präparat nicht bewährt. (Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 1398. 18/11. 1915. Neuruppin. Landes Irrenanstalt.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

E. Blanck, *Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie.* (Vgl. Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **10**. 145; C. **1914**. II. 1206.) Fortschrittsbericht vom Juli 1914 bis Juli 1915. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **11**. 193—200. 15/10. 229—42. 1/12. 1915.) PFLÜCKE.

N. A. Cobb, *Tylenchus similis, die Ursache einer Wurzelkrankheit von Zuckerrohr und Banane.* Vf. bespricht das V. dieser Nematode und beschreibt sie eingehend an Hand zweier Abbildungen. (Journal of Agricultural Research **4**. 563 bis 568. September 1915.) RÜHLE.

Gustav Gaßner, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Auftretens der Getreideroste vom Entwicklungszustand der Nährpflanze und von äußeren Faktoren.* I. Die Abhängigkeit vom Entwicklungsstadium der Nährpflanze. Es wird zunächst die Bedeutung des Entwicklungsstadiums der einzelnen Pflanzenteile erörtert. Die Verss. wurden mit *Puccinia triticina* auf Weizen, mit *Puccinia graminis* auf Weizen und Gerste und mit *Puccinia coronifera* auf Hafer durchgeführt. Es zeigte sich in Bestätigung einer Angabe von KLEBAHN, daß Uredosporen auf gewachsene Blätter mindestens ebenso gut infizieren wie jüngere, daß aber doch für jene eine obere Grenze besteht, nämlich die vom Vf. früher (Ztschr. f. Bo

7. 65) festgestellte, bis zu der noch keine B. von Teleutosporen einsetzen würde oder eine davon noch in bestimmtem Grade entfernte. Demgemäß fand sich auch für die einzelnen Roste die Grenze verschieden. — Ausschlaggebend ist aber für Puccinia graminis das Stadium der Entw. der ganzen Nährpflanze, die bei zunehmendem Alter der Infektion zugänglicher wird, so zwar, daß die an älteren Pflanzen sich bildenden Blätter von vornherein weniger widerstandsfähig sind, als die an jüngeren entstandenen. Für die beiden anderen obengenannten Puccinien ließ sich gleiches nicht feststellen. Dadurch dürfte es sich großenteils erklären, daß diese im La Platagebiet während des ganzen Jahres anzutreffen sind, jene aber meist mit Eintritt des Winters verschwindet. Auch für *Puccinia Maydis* scheint ein Einfluß des Entwicklungsstadiums der Gesamtpflanze nicht zu bestehen, während ein solcher bzgl. der Blätter aus einer früheren Veröffentlichung des Vfs. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 305) hervorgeht.

II. Die Abhängigkeit von klimatischen Faktoren. Nur solche vergleichenden Beobachtungen bzgl. dieses Einflusses können nach vorstehendem zur Deutung verwendet werden, bei denen nicht nur Pflanzen gleicher Getreideart und -sorte, sondern auch solche gleicher Entwicklungsstadien benutzt werden. Die Beobachtungen des Vfs. beziehen sich auf Uruguay, über dessen klimatische Verhältnisse eingehendere Mitteilungen gemacht werden. Dem Auftreten von Puccinia graminis sind die Verhältnisse, die dort Sommer und Spätsommer bieten, am günstigsten; bei Übergang zum Herbst tritt Beschränkung des Auftretens auf die älteren Entwicklungsstadien ein und mit dem Übergang zum Winter völliges Erlöschen des Rostbefalls. — Puccinia triticina bildet zwar während des ganzen Jahres neue Rostlager; Zeiten stärksten Rostauftretens sind aber nur Sommer und Herbst, während es im Winter am schwächsten ist. — Bei Puccinia coronifera macht sich der Klimaeinfluß auf Uruguayhafer in anderer Weise geltend, als auf mitteleuropäischen; auf jenem findet sich stärkstes Rostauftreten im Sommer, schwächstes beim Übergang vom Winter zum Frühjahr, bei diesem das Maximum im Frühjahr und Herbst, das Minimum im Hochsommer. — Bei Puccinia Maydis wurden zwar auch Unterschiede in den einzelnen Monaten beobachtet, im Januar geringeres Auftreten als in den folgenden Monaten; die Befunde sind hier aber nicht so einfach zu deuten. — Es ist scharf zu unterscheiden zwischen „direkter" und „indirekter" Einw. des Klimas. Die diesbezüglichen Erörterungen lassen sich in Kürze nicht wiedergeben.

III. Die Abhängigkeit von nichtklimatischen äußeren Faktoren. Für eine Reihe von Faktoren, deren Einfluß auf das Auftreten des Rostes von anderen Forschern behauptet wurde, konnte Vf. einen solchen nicht feststellen. Es sind dies die physikalische Bodenbeschaffenheit, die Düngung, die Art der Vorzucht, die Saatdichte und Standweite. Dagegen ließ sich ein fördernder Einfluß hoher Bodenfeuchtigkeit bei Puccinia triticina und Puccinia coronifera feststellen. Es ist ein indirekter, dadurch bedingt, daß Pflanzen feuchter Standorte rostanfälliger sind, als solche trockener. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 512 bis 617. 10/12. 1915. [September 1914.] Rostock. Botan. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

George P. Koch, *Protozoen des Bodens.* Die Unterss. hatten den Zweck, die Entw. der Protozoen des Bodens in künstlichen Nährlsgg. zu verfolgen; sie ergaben, daß die Entw. ganz von den jeweiligen Bedingungen des Vers., wie Art der Nährlsg., Art und Menge des zum Impfen verwendeten Bodens, Temp., abhängt. Als Nährlsgg. dienten Blutextrakt, Boden- und Heuauszüge. Zum Zählen der Protozoen diente das dem vorliegenden Zwecke angepaßte Verf. von MÜLLER (Arch. f. Hyg. **75**. 189; C. **1912**. II. 1847), das sich als sehr zuverlässig bewährte. (Journal of Agricultural Research **4**. 511—59. Sept. 1915.) RÜHLE.

Rothert, *Schädigung des Pflanzenwachstums durch Ätzkalk.* Vf. versuchte festzustellen, wie weit man mit der *Kalkdüngung* gehen darf, ohne das Wachstum der Pflanzen zu schädigen. Gleichzeitig wurde der Einfluß des CaO auf die *Nitratbildung* unters. 0,5% CaO-Zusatz wirkte bereits bei Lehmbodenverss. hemmend auf die Entw. der Pflanzen. Bei Sandverss. übte Zusatz von 0,05% CaO einen günstigen Einfluß auf das Wachstum aus. Der Nitratgehalt hat bei den Sandverss. bei Zusatz von CaO nur wenig zugenommen. In den Lehmbodenverss. war dagegen der Nitratgehalt bedeutend gestiegen; er war am höchsten bei Zusatz von 0,25% CaO, bei stärkeren Gaben blieb die Nitratbildung zurück. Die Ernte wird in Lehmboden durch CaO-Gaben geschädigt, und zwar durch eine giftige Wrkg. des CaO auf die Pflanzen. Im Sandboden hat CaO auf die Ernte günstig gewirkt, und zwar um so stärker, je geringer der CaO-Zusatz war. (Journ. f. Landw. **63**. 227—32. 4/11. 1915. Landw.-bakteriol. Inst. Univ. Göttingen.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

John Johnston, *Die Konstante des Löslichkeitsproduktes von Calcium- und Magnesiumcarbonaten.* Die Kenntnis der Konstanten von Calcit u. $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ist von geologischem Interesse. Die aus den Daten der Literatur berechneten Werte stimmen untereinander befriedigend überein. Dies ist um so bemerkenswerter, als beim $CaCO_3$ die Partialdrucke bei den Verss. sich stärker als im Verhältnis 1 : 10000 änderten. Es ergibt sich: $[Ca^{++}][CO_3^{--}] = 0{,}98 \times 10^{-8}$ bei 16°, wenn die Lsg. mit Calcit gesättigt ist; $[Mg^{++}][CO_3^{--}] = 1{,}93 \times 10^{-4}$ bei 12° für Sättigung mit $MgCO_3 \cdot 3H_2O$; $[Ba^{++}][CO_3^{--}] = 7 \cdot 10^{-9}$ bei 16° mit $BaCO_3$ als fester Phase. Bis zu 50° aufwärts ist das Löslichkeitsprod. K_{Mg} von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ gegeben durch: $\log K_{Mg} = 2315/T - 11{,}870$, woraus sich die Wärmetönung der Rk. $MgCO_3 \cdot 3H_2O = Mg^{++} + CO_3^{--} + 3H_2O$ zu 10600 cal. berechnet. Auf Grund dieser Konstanten u. der Kenntnis des Löslichkeitsprod. von $Mg(OH)_2$ läßt sich zeigen, daß $CaCO_3$, das aus Mg-haltigen Lsgg. ausgefällt wird, leicht durch kleine Mengen $Mg(OH)_2$ verunreinigt wird, die sich nur schwer durch wiederholte Fällungen beseitigen lassen. Ferner ist ersichtlich, daß Gemische von $MgCO_3$ und $Mg(OH)_2$ im allgemeinen bei der Fällung von Magnesiumsalzen durch Carbonate erhalten werden, und daß dabei keine basischen Carbonate von stöchiometrischer Zus. auftreten. $MgCO_3$ und $CaCO_3$ werden rein erhalten, wenn der Partialdruck von CO_2 oberhalb eines bestimmten Wertes bleibt, der unter geeigneten Bedingungen etwa 1 Atmosphäre beträgt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2001—20. Sept. [17/6.] 1915. CARNEGIE Institution of Washington. Geophysikal. Lab.) BYK.

Roger C. Wells, *Die Löslichkeit von Calcit in Wasser in Berührung mit der Atmosphäre und ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1704; C. **1915**. II. 779.) Die Lsgg. wurden bis zu 65 Tagen mit Hilfe eines Stromes von Außenluft durchrührt. Gearbeitet wurde bei 1—30°. Der Gehalt der Außenluft an CO_2 schwankt zwischen 3,02 und 3,27 Tln. auf 10000. Der für die Verss. verwandte Joplincalcit hatte die Zus.: SiO_2 0,09, MnO 0,05, FeO 0,19, CaO 55,80, MgO 0,00, CO_2 43,87. Der Ca-Gehalt der Lsgg. wurde mit $NaHSO_4$ u. Methylorange als Indicator titriert. Das Ca war, da die Lsgg. gegenüber Phenolphthalein schwach sauer reagierten, hauptsächlich als Bicarbonat vorhanden. Vom Calcit lösen sich in destilliertem W. unter diesen Bedingungen bei 1° 76 Tle. in 1 Million. Eine übersättigte Lsg. verliert nur sehr langsam die überschüssige CO_2 u. $CaCO_3$. An der freien Atmosphäre ist Calcit bei niedriger Temp.

erheblich leichter l. als bei höherer. Vf. macht hiervon einige geologische Anwendungen. So nimmt der Gehalt des Mississippi an $CaCO_3$ nach Süden, wo sein W. wärmer wird, regelmäßig ab. (Journ. of the Washington Academy of Sciences **5**. 617—22. 4/11. 1915. U. S. Geological Survey. Washington.) Byk.

R. W. Clark und **W. F. Hunt**, *Ungewöhnliche optische Eigenschaften des Muscovits in dem Mar Villamarmor von Cockeysville, Maryland.* Der graubraune, dolomitische, viel verwendete Marmor weist infolge der Ggw. eines braunen Glimmers dunkle Flecken auf u. hat die untenstehende Zus. U. Mk. sieht man in dem Carbonatmosaik (93,97 Dolomit) relativ reichlichen Tremolit (3,75%), den braunen Glimmer (2,27%) u. etwas Pyrit (0,06%). Der Glimmer hat die optischen Eigenschaften des Phlogopits. Er ist merklich pleochroitisch (b = c hellbraun, a fast farblos), der optische Achsenwinkel ist fast Null, die optische Achsenebene parallel der Symmetrieebene. Chemisch aber ist der Glimmer als Muscovit aufzufassen, denn das Verhältnis der Tonerde zur Kieselsäure ist 1 : 2 (beim Phlogopit 1 : 6). Zur Unterscheidung der Glimmer ist demnach die chemische Analyse unter Umständen unerläßlich.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	CO_2	FeS_2	Summe
3,88	1,24	0,32	30,06	20,41	0,02	43,93	0,06	99,92.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1915**. 666—68. 1/12. 1915. Ann Arbor, Michigan.) Etzold.

E. Blanck, *Kritische Beiträge zur Entstehung der Mediterranroterde.* Auf Grund einer kritischen Betrachtung der Untersuchungsergebnisse des Vfs. und anderer Forscher ist Vf. geneigt, die Entstehung der *Mediterranroterde*, der *terra rosa*, auf folgende Ursachen und Bedingungen zurückzuführen. Die Bedingung zur Roterdebildung ist überall dort gegeben, wo bei Ggw. eines Kalk-Dolomitgesteines für die Abwesenheit von Humusstoffen gesorgt ist; die B. der Roterde ist aber von den jeweiligen klimatischen Verhältnissen abhängig, die einer Humusanreicherung entgegenwirken. Die Beteiligung des aus den Kalkgesteinen entstammenden „unl. Rückstandes" an der B. der Roterde ist nur von untergeordneter Bedeutung, da der unl. Rückstand nur einen Teil der gesamten Roterdebildung ausmacht und für die Fe-Anreicherung nicht verantwortlich gemacht werden kann. Diese erfolgt durch die metasomatische Verdrängung des CaO und durch die Diffusionsmöglichkeit von außen zugeführter Fe-Lsgg. in den durch vorgenannten Vorgang erzeugten Anhäufungen Fe-reicher Prodd., die sich in Spalten und Klüften und in den sog. Dolinen finden. (Landw. Vers.-Stat. **87**. 251—314. 29/11. 1915. Landw. Versuchsstation Rostock.) Schönfeld.

Analytische Chemie.

Armand Gautier, *Methode zum Sammeln und Bestimmen des Rauches und der Gase der Industrie.* — A. *Rauchfilter.* Zum Auffangen und Wägen der festen Bestandteile des Rauches der Schornsteine verfährt Vf. wie folgt. Eine Saug- oder Wasserstrahlluftpumpe saugt den Rauch direkt 4—5 m über der Feuerung ab. Zu diesem Zweck wird die Wand des Schornsteins *S* (Fig. 1) in dieser Höhe durchbohrt und in das Loch eine eiserne Röhre *A* eingeführt, welche bis zur anderen Wand des Schornsteins reicht und an diesem Ende geschlossen ist. Diese Röhre trägt an der Unterseite im ersten und letzten Drittel ihrer Länge je einen breiten Spalt; sie enthält eine zweite, engere Röhre *B* aus vernickeltem Eisen, welche außen in die Röhre *A* eingekittet und an ihrem anderen Ende geschlossen ist. Diese Röhre *B* endigt zwischen den beiden Spaltöffnungen von *A* und besitzt an

dieser Stelle ein Loch, durch welches der Rauch, der durch die beiden Spaltöffnungen von *A* eintritt, abgesaugt wird. Von *B* aus gelangt der Rauch durch die Zinnröhre *t* in einen Waschapp. Die untere Kugel *D* des Waschapp. von ca. 60 ccm Fassungsvermögen wird von außen gekühlt; sie enthält 25—30 ccm W. und 5—6 Glaskugeln. Der in diese Kugel von unten her eintretende Rauch verliert hier einen Teil seines Staubes und Teers, gelangt dann in die obere, etwas kleinere, nur eine Glaskugel enthaltende Kugel *G* und von dort aus in das eigentliche Filter. Dieses Filter, welches mit der Gasuhr *C* in Verb. steht, besteht aus 2 konisch geformten Platinblechen, deren Ränder in geeigneter Weise durch eine Messingeinfassung und Schrauben fest aufeinander gepreßt werden. Zwischen diesen beiden Platinkegeln befindet sich, genau in der Mitte, das aus 3 aschefreien, gleichschweren Scheiben von Filtrierpapier bestehende Filter, welches in der gleichen Messingeinfassung in vertikaler Richtung befestigt ist.

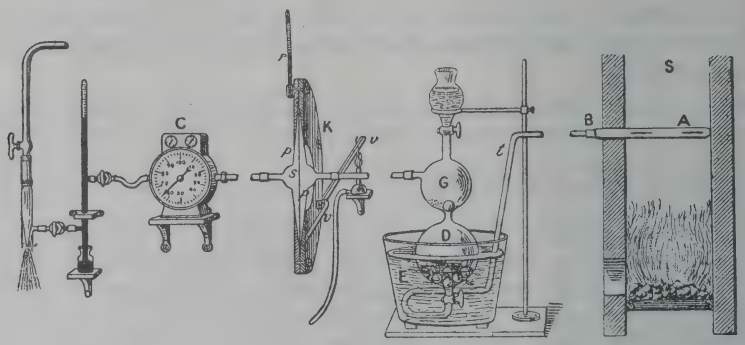


Fig. 1.

Beim Ansaugen des Rauches werden die schwereren Anteile desselben z. T. in dem W. der Röhre *t* und der Kugel *D*, die leichteren durch die erste Papierschicht des Filters zurückgehalten, während die Gase in die Gasuhr übertreten. Die mit der Messingeinfassung des Filters in Verb. stehende, seitliche Röhre wird mit Hilfe eines Gasbrenners erhitzt (*r* = Thermometer), um das Filter stets auf annähernd 100° zu halten und so eine Kondensation von Wasserdampf in den Papierporen zu verhindern.

Nach Beendigung der Filtration nimmt man die Filter heraus, legt sie gefaltet, das mit Kohlenstaub bedeckte nach innen, in einen kleinen Glastrichter, gibt den Inhalt von *D* und *G* darauf, löst nötigenfalls den in *D* und *G* abgelagerten Teer zuvor in etwas A., fällt die Lsg. mit h. W. und filtriert auch dieses durch das dreifache Papierfilter. Hierauf nimmt man die 3 Filter aus einander und trocknet sie bei 100°, bis das dritte Filter, welches direkt keinen Rauch erhalten hat, das anfängliche Gewicht wieder zeigt. Dieses Filter dient als Tara für das innere Filter, auf welchem die festen, bei 100° nicht flüchtigen Bestandteile des Rauches abgelagert sind. Das zwischen beiden befindliche Filter dient zur Kontrolle. — Man kann das mit Kohlenstaub bedeckte Filter mit Ä. und sd. A. waschen und die in Lsg. gehenden KW-stoffe und den Teer zur Wägung bringen. Es bleiben dann auf dem Filter die Kohle und die Mineralstoffe zurück, welch letztere durch Veraschen des Filters ermittelt werden können. — Die Menge der festen Bestandteile des Rauches schwankt beträchtlich mit dem Brennstoff und der Art der Verbrennung; sie kann pro cbm Rauch auf 0,890 g und mehr steigen, beträgt aber gewöhnlich 0,008 bis 0,003 g bei Steinkohle, während sie bei Koks

feuerung höchstens den dritten Teil ausmacht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 273—78. 20/5. 1915.) DÜSTERBEHN.

Armand Gautier, *Methode zum Sammeln und Bestimmen der Gase der Industrie.* — B. *Luftansaugegasometer von gleichmäßiger Geschwindigkeit.* (Vgl. vorst. u. folg. Ref.) Dieser Luftansaugegasometer ermöglicht, das Gas mit nahezu gleichmäßiger Geschwindigkeit durch die geeigneten Reagenzien zu leiten, worauf man das Gas durch aufeinander folgendes Wägen der App., in denen es sich kondensiert hat, bestimmen kann. Es ergibt sich so eine neue, rasche Methode zur gravimetrischen Analyse der technischen Gasgemische, welche für technische Zwecke genügend genau ist. — Der Gasometer besteht aus einem großen eisernen Zylinder, welcher innen verzinnt und durch innere Versteifungen gegen Formveränderungen durch starkes Vakuum geschützt ist. Dieser Zylinder von 103,80 l Fassungsvermögen (bei 15°) ist durch zwei halbkugelige Kappen geschlossen und trägt seitlich ein Manometer. Ein Hahn an der oberen Kappe ermöglicht, den Zylinder zu evakuieren; auch kann er durch einen besonderen Hahn mit der zu analysierenden Gasquelle in Verb. gesetzt werden.

Um das zu analysierende Gas mit möglichst gleichmäßiger Geschwindigkeit in den Gasometer hineinsaugen zu können, läßt man das Gas nicht direkt in den Gasometer eintreten, sondern schickt es vorher durch den neben dem Gasometer in vertikaler Lage aufgestellten App., Fig. 2. Das Gas tritt durch den Hahn *F* in den oberen Teil einer graduierten, etwa 1 m hohen, eisernen Röhre *D* ein, welche unten in einem Hg-Napf von konstantem Niveau endigt. Diese Röhre besitzt einen sehr engen Spalt von etwa 760 mm Höhe und ist von einer weiteren, graduierten, gläsernen Röhre *E* umgeben, welche oben geschlossen ist u. sich unten in dem auf dem Fuße des Gasometers stehenden Hg-Gefäß öffnet. Die seitliche Röhre *S* stellt die Verb. zwischen *E* und dem Inneren des Gasometers her. Wird also nach Herst. des Vakuums der Hahn *F* geöffnet, so tritt das Gas in die eiserne Röhre, durch deren Spalt in die gläserne Röhre *E* und durch *S* in den Gasometer ein. Nach Herst. des Vakuums steigt aber auch das Hg in der Röhre *E* in die Höhe und verschließt den Spalt der Röhre *D* bis auf einen sehr kleinen Teil. Nachdem das Gas diesen Rest des Spaltes passiert hat u. in die Röhre *E* gelangt, vermindert sich das Vakuum, u. das Hg fällt, einen Teil des Spaltes wieder frei gebend. In dem Maße wie die Differenz zwischen dem inneren u. äußeren Druck abnimmt, vergrößert sich der freie Teil des Spaltes. Es ergibt sich aus dieser Anordnung ein nahezu gleichmäßiges Eindringen der äußeren Gase in den Gasometer. — Es ist stets für reines Hg zu sorgen, damit der Spalt nicht verstopft wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 297 bis 301. 5/6. 1915.) DÜSTERBEHN.

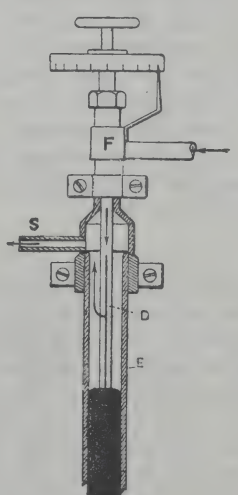


Fig. 2.

Armand Gautier, *Methode zum Sammeln und Analysieren der Gase der Industrie. C. — Gemische von Luft, CO, CO_2, SO_2, H_2O, H_2, C_2H_2, C_2H_4, CH_4 etc.* (Vgl. die beiden vorst. Reff.) Vf. beschreibt die technische Analyse eines Gasgemisches von komplexer Zus., z. B. eines Hochofengases. Auf das l. c.

beschriebene Rauchfilter folgt ein Metallkühler und eine mit H_2SO_4-Bimsstein beschickte U-Röhre zur Kondensation des Wasserdampfes. Hieran schließt sich eine Waschflasche mit Kalilauge zur Absorption von CO_2, SO_2, event. H_2S und HCl. Soll der O bestimmt werden, so hat jetzt ein spiralförmiges Absorptionsgefäß (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 141; C. **1900**. I. 794) mit konz. Natriumhydrosulfitlsg. u. auf dieses eine KOH-Röhre zu folgen. — Nach der Entfernung der sauren Anteile, des W. und event. auch des O wird das Gas in dem l. c. beschriebenen Luftansaugegasometer aufgesammelt.

Der Inhalt des Gasometers kann an Ort u. Stelle der Gasentnahme oder auch im Laboratorium analysiert werden. Man entnimmt dem Gasometer in geeigneter Weise ein bekanntes Volumen des Gases und schickt es durch eine Reihe gewogener, mit den geeigneten Reagenzien beschickten Apparaten. — Die Anordnung ist folgende: 1. Eine Röhre mit H_2SO_4-Bimsstein zur Absorption der Reste des Wasserdampfes. — 2. Ein spiralförmiges Absorptionsgefäß mit einer gesättigten, essigsauren Lsg. von JBr zur Absorption der ungesättigten KW-stoffe einschließlich Bzl. An diesen App. schließt sich eine Kaliumquecksilberjodid enthaltende Waschflasche und eine kleine KOH-Röhre an, bestimmt zum Auffangen der JBr- und Essigsäuredämpfe. Beide Apparate werden zusammen gewogen. — 3. Eine mit J_2O_5 beschickte, auf 80—100° erhitzte U-Röhre, gefolgt von einer kleinen Schicht reduzierten Kupfers. Diese Röhren brauchen nicht gewogen zu werden. Ein LIEBIGscher Kaliapp. und eine Natronkalkröhre bilden den Schluß. Die Gewichtszunahme dieser beiden letzteren Apparate gibt, mit 0,636 multipliziert, den CO-Gehalt des Gases an. — 4. Eine in einer Länge von 20—25 cm auf Rotglut erhitzte Schicht von CuO, gefolgt von einem Absorptionsgefäß für W. und CO_2, dient zur Best. des freien H u. der gesättigten KW-stoffe. — 5. Der N wird aus der Differenz bestimmt. — Zu dem für diese Analyse verwendeten Gasvolumen ist dasjenige hinzuzurechnen, welches der vorausgegangenen Absorption von CO_2, SO_2 etc. und W. entspricht. — Diese Arbeitsweise liefert Resultate, welche für technische Zwecke genügend genau sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 301 bis 306. 5/6. 1915.) DÜSTERBEHN.

G. Bruhns, *Zur Sauerstoffbestimmung nach L. W. Winkler. I.* Vf. kann den von WINKLER angegebenen (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 665; C. **1915**. I. 217) Abänderungen nach seiner Erfahrung beistimmen; diese sind erhebliche Verbesserungen hinsichtlich sowohl bequemer Ausführung als auch bei Ggw. störender Stoffe, wie Nitrite, organische Substanzen u. a. Um die Unters. noch handlicher zu gestalten, schlägt Vf. vor, statt der von WINKLER verwendeten Flaschen von 250—300 ccm Inhalt solche von 100—125 ccm zu wählen u. dann statt 1 ccm nur 0,5 ccm KJ-haltiger NaOH und $MnCl_2$-Lsg. zuzugeben. Noch einfacher ist es, das KJ in fester Form (40 mg auf 1 Fläschchen) zuzusetzen. Da außerdem wss. Jodlsgg. mit nur wenig KJ, wie hier vorliegen, leicht Jod verdunsten lassen, empfiehlt es sich, die Titration im Fläschchen selbst nach Abpipettieren von 20 oder 25 ccm der Lsg. vorzunehmen. Für Unterss. außerhalb des Laboratoriums führt Vf. die Reagenzien in Tropffläschchen mit sich, um die Pipetten von 0,5 ccm entbehrlich zu machen. Bei Ggw. störender Stoffe wird die Überführung des $Mn(OH)_2$ in $MnCO_3$ zweckmäßig durch Zugabe von 1,5 g $KHCO_3$ auf das Fläschchen vorgenommen; das Auswaschen des Nd. geschieht im Fläschchen selbst, die Ausführung wird genau beschrieben. Kurz wird schließlich noch die Art der Berechnung des O-Gehaltes im W. im Hinblick auf die Angabe der Menge des vorhandenen O (ccm oder chemischer Wirkungswert) besprochen. (Chem.-Ztg. **39**. 845—48. 6/11. 1915. Charlottenburg.) RÜHLE.

W. S. Hendrixson, *Saures Kaliumphthalat und saures Natriumphthalat als Urtitersubstanzen in der Acidimetrie und Alkalimetrie.* Die Verwendung von Silber, Benzoesäure oder dem *sauren Kalium- oder Natriumphthalat* als Urtitersubstanz ergibt völlig identische Resultate. Die sauren Phthalate sind vorzuziehen wegen der höheren Löslichkeit, des höheren Molekulargewichts, sowie wegen der großen Leichtigkeit, mit der sich diese Salze völlig rein darstellen lassen (vgl. DODGE, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 29; C. **1915**. I. 1017). (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2352—59. Okt. [27/8.] 1915. Grinnell, Iowa. Grinnell Coll. Chem. Dept.) STEINHORST.

Max Wunder und **Octavien Lascar**, *Neue Abänderung der Kjeldahlschen Methode der Bestimmung des Stickstoffs in den organischen Substanzen.* (Buletinul de Chimie **17**. 141—45. Juli-Sept. 1915. — C. **1915**. I. 914.) DÜSTERBEHN.

Philip Adolph Kober und **Grete Egerer**, *Die nephelometrische Bestimmung des Phosphors.* (Vgl. KOBER, GRAVES, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 843; C. **1915**. II. 1262.) Das von POUGET u. CHOUCHAK (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 104; **9**. 649; C. **1909**. I. 1040; **1911**. II. 489) beschriebene Herst. des Reagenses ist so abgeändert worden, daß dasselbe stabil und farblos ist, und die Anwendung quantitative Resultate bei *nephelometrischen* Beistst. ergibt. Zur Herst. des Natriumnolybdats werden 35,5 g Molybdänsäure (frei von NH_3) $^1/_2$ Stde. mit 50 ccm NaOH 400 g NaOH (96%ig) im Liter W.] gekocht. Die mit W. auf 84 ccm aufgefüllte Lsg. wird bis zur völligen Lsg. des Na-Molybdats geschüttelt, nach Zusatz von Calkum wird filtriert. Die Lsg. wird eingedampft, mit 40 ccm A. gewaschen und der Rückstand auf dem Filter mehrfach mit 20 ccm A. gewaschen. Im Vakuumexsiccator wird das weiße Salz bei 50° getrocknet. Zur Herst. der Strychninlsg. werden 2 g reines Strychninsulfat in 80 ccm W. bei 90° gelöst, und nach dem Abkühlen wird die Lsg. auf 100 ccm aufgefüllt. Die verwendete HCl (1 : 1) erhält man durch Verdünnen von 50 ccm konz. HCl (D. 1,20) auf 100 ccm. 5 ccm der Lsg. werden auf 100 ccm gebracht und mit $^1/_2$-n. Alkalilauge titriert. 24 ccm der Säurelsg. sollen 30 ccm $^1/_2$-n. Alkalilauge entsprechen.

Die Herst. des nötigen Reagenses erfolgt auf folgende Weise: 1,5 g Na-Molybdat werden in 2,5 ccm W. gel. und mit 10 ccm HCl (1 : 1) unter Schütteln versetzt. Nach Auflösen des gebildeten Nd. wird ebenfalls unter Schütteln 1 ccm der Strychninsulfatlsg. zugegeben. Nach Stehen über Nacht wird filtiert. Die Lsg. soll völlig klar und praktisch farblos sein, was nur bei Verwendung gehärteter Filter (S × S 575) oder quantitativer Filter (S × S 589) gelingt. Zur *Phosphorbest.* werden 10 ccm W. mit 5 ccm $^1/_2$-n. HCl u. 5 ccm des Reagenses versetzt u. 10 ccm der zu untersuchenden Lsg. zugegeben, nach 3 Minuten langem Stehen wird im Nephelometer bestimmt. Eine Standardlsg. von KH_2PO_4 erhält man durch Auflösen von 10 g KH_2PO_4 in 2 l W. und weitere Verdünnung von 100 ccm dieser Lsg. auf 1 l, das 5 mg KH_2PO_4 im Liter entspricht. 1 Tl. Phosphor in 2 Millionen Tln. W. läßt sich mittels des Nephelometers leicht bestimmen. Die Ablesung des App. erfolgt nach den früheren Angaben (Journ. of Biol. Chem. **13**. 485; C. **1913**. I. 285). (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2373—81. Okt. [28/5.] 1915. New York, ROOSEVELT Hospital, HARRIMAN Research Lab., u. Baltimore, Md. GOUCHER Coll. Chem. Dept.) STEINHORST.

Alice G. Paterson, *Zwei Methoden der Trennung der Metalle der Gruppe der Erdalkalischen Erden.* Werden zwei oder mehr ausfällende Reagenzien zu einer Lsg. gegeben, die ein Salzgemisch enthält, so tritt jedes vorhandene Metallion mit dem Säureion zusammen, mit welchem es das am wenigsten l. Salz bildet. Die erste ausgearbeitete Methode ist folgende: Die die Salze der *Erdalkalien* enthaltende

Lsg. wird mit überschüssigen Lsgg. von $(NH_4)_2CO_3$ und $(NH_4)_2SO_4$ gleichzeitig behandelt. Das Gemisch wird zum Kochen erhitzt und unter Rühren 20—30 Minuten stehen gelassen, da die Rk. sonst nicht vollständig ist, was in Ggw. von Mg besonders der Fall ist. Ba scheidet sich als $BaSO_4$ und Ca und Sr als $CaCO_3$ und $SrCO_3$ aus. Etwas Mg wird als Magnesiumammoniumcarbonat ausgefällt. Der Nd. wird so lange gewaschen, bis er frei von den ausfällenden Reagenzien ist. Durch Übergießen des Nd. mit 1% Essigsäure werden $CaCO_3$ und $SrCO_3$ in Lsg. gebracht, sowie eventuell vorhandenes Mg. Die Acetatlsg. wird mit NH_4OH alkalisch gemacht und mit überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$ und Ammoniumoxalat bis zum Kochen erhitzt. Nach 20—30 Min. wird filtriert. Der Nd., der aus Calciumoxalat u. $SrCO_3$ besteht, wird wiederum mit 1%ig. Essigsäure behandelt. $SrCO_3$ geht in Lsg. Eventuell vorhandene kleine Mg-Mengen treten als Magnesiumoxalat auf und lassen sich durch die Flammenrk. im Calciumoxalat nachweisen. Bei der zweiten Methode wird folgendermaßen verfahren. Ein Teil der Lsg. wird zunächst auf Barium mittels $K_2Cr_2O_7$ und der Flammenrk. untersucht. Die Lsg. wird, ohne Ba zu entfernen, mit NH_4Cl behandelt, und die Ausfällung mit $(NH_4)_2SO_4$ bewirkt, das Gemisch wird zum Kochen erhitzt. Ba und Sr werden als Sulfate ausgefällt neben Spuren von Ca. Der gewaschene Nd. wird mit überschüssiger n. Pb-Acetatlsg. kurz erwärmt (nicht gekocht) und filtriert. Das Filtrat enthält Sr-Acetat und Pb-Acetat und eventuell Spuren von Ca-Acetat. Der Rückstand besteht aus $PbSO_4$ und $BaSO_4$. Das Filtrat wird mit H_2S behandelt und dann mit $(NH_4)_2SO_4$ oder mit $(NH_4)_2CO_3$ und Ammoniumoxalat gemäß der ersten Methode. Eine Trennung von *Kupfer* und *Kadmium* ist möglich durch Behandeln der Sulfide mit einer Lsg. von $PbNO_3$, wobei CdS in Lsg. geht, während CuS unangegriffen zurückbleibt (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2346—52. Oktober [16/8.] 1915. Pullman, Washington, State College. Chem. Dept.) Steinhorst.

J. Vintilesco, *Bemerkungen über einige Methoden zur Zerstörung der organischen Substanz für den Nachweis der Mineralgifte. Wahl einer allgemeinen analytischen Methode.* Nach einer kritischen Besprechung der Methoden von Denigès, Meillère, Kerbosch u. Breteau empfiehlt Vf. die Kaliumchloratmethode als die beste für die Zerstörung der organischen Substanz in der Giftanalyse bei Einhaltung folgender Arbeitsweise. Die fein zerkleinerte organische Substanz (200 g) versetzt man mit 10% ihres Gewichts an $KClO_3$ u. erhitzt die M. so lange in einer Schale auf dem sd. Wasserbade unter einem guten Abzug, bis die Entw. von NH$_3$ aufgehört hat. Hierauf gibt man unter Rühren reine, konz. HCl, D. 1,19, in Mengen von etwa 5 ccm alle 5—10 Minuten, im ganzen 35—40 ccm, hinzu und erhitzt weiter bis zum Aufhören der Chlorentw. Während der Rk. steigt die Temp. auf 90—95°, um dann wieder auf 85° zu fallen. Dieser Punkt ist nach etwa 30—45 Minuten erreicht. Man versetzt die M. jetzt mit 10—20 ccm reiner HNO_3 von 40° Bé. u. läßt die Schale einige Zeit auf dem Wasserbade stehen, um den größten Teil der S. zu verjagen. Von der angewandten organischen Substanz sind nur etwa 10%, meist aus Fett bestehend, unzerstört geblieben. — Die gelbliche Reaktionsfl. kann für den späteren Giftnachweis dienen. (Buletinul de Chimie **17**. 99—110. Juli-Sept. 1915.) Düsterbehn.

G. Diesselhorst und **F. Reiß**, *Über die Durchlässigkeit von Pukallfiltern für Milcheiweißkörper.* Es wird gezeigt, daß die zurzeit erhältlichen Pukallfilter, entgegen der bisherigen Annahme, alle Milcheiweißkörper zurückhalten, während, nach den Phosphaten zu urteilen, die Milchsalze ungehindert durchgehen. Bei Versuchen mit Eiereiweißlsg. wurde das Eiweiß zwar nicht vollständig, aber zum weitaus größten Teile je nach der Dichtigkeit der Filter zurückgehalten. Es erscheint der

halb angebracht, Pukallfilter nicht nur auf ihre Bakteriendichtigkeit, sondern auch auf ihre Durchlässigkeit für diejenigen Stoffe, die man jeweils gewinnen will (immunisierende Stoffe, Toxine), zu prüfen. Die Erfahrungen mit den in früheren Jahren hergestellten Pukallfiltern treffen sonach auf die jetzt hergestellten nicht mehr zu. (Chem.-Ztg. **39**. 901—2. 27/11. 1915. Charlottenburg. Chem. Unters.-Stelle f. Milchhandel u. Ind.). RÜHLE.

J. Vintilescu und **Alin Popescu**, *Biochemische Reaktion der ranzigen Fette.* Die an der Luft ranzig gewordenen Fette (Schmalz, Butter, Oliven- und Mandelöl) fixieren hierbei O, welcher durch Peroxydasen freigemacht wird. Die bekannte Guajacreaktion ermöglicht den Nachweis dieses O und eine Beurteilung des Grades der Ranzidität. Man gibt etwa 10 g des betreffenden Fettes (Butter und Schmalz in fl. Zustande) in ein Reagensrohr, setzt 4—5 Tropfen 5%ig. wss. Blutlsg. oder Hämoglobinlsg., 10 Tropfen frisch bereiteter Guajactinktur und etwa 10 ccm W. hinzu und schüttelt eine Minute kräftig durch. Bei nicht ranzigen Fetten tritt eine Färbung nicht auf, während ranzige Fette eine blaue Farbenreaktion geben, deren Stärke mit dem Grade der Ranzidität zunimmt. Deutlicher wird die Rk., wenn man dem Gemisch nach dem Schütteln ein gleiches Volumen 96%ig. A. zusetzt. Die Guajactinktur wird durch Auflösen von 5 g Guajacharz in 100 ccm h. 70%ig. A. gewonnen. Zur Darst. der Hämoglobinlsg. gibt man 3 g Hämoglobinum medicinale in 100 ccm W. und läßt das Gemisch in einem weithalsigen Kolben unter häufigem Schütteln bis zur völligen Lsg. an der Luft stehen. — Die sich in ranzigem Fett findende freie S. beeinflußt die Rk. nicht, ebensowenig wie Erhitzen auf 120°, während vorheriges Erhitzen auf 200° den Eintritt der Rk. verhindert. (Buletinul de Chimie **17**. 145—50. Juli-September 1915.) DÜSTERBEHN.

Sara Stowell Graves und **Philip Adolph Kober**, *Die nephelometrische Bestimmung von Purinbasen, einschließlich Harnsäure, in Harn und Blut.* Das Reagens von SALKOWSKI zur Best. von *Purinbasen* ist etwas abgeändert, damit es zu nephelometrischen Beststt. verwendet werden kann. Das Reagens fällt Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin und Harnsäure quantitativ aus sehr verd. Lsgg. (0,0002%) aus. Die Verwendung eines Schutzkolloids, bestehend aus klaren Lsgg, von Eialbumin, ist eingeführt, um die Ndd. in Suspension zu halten, damit dieselben nephelometrisch bestimmt werden können. Es ist erwiesen, daß Suspensionen von MnO_2 in alkal. statt saurer Lsg. *Harnsäure* in 1—3 Minuten vollständig oxydierten, indem die anderen Purine unangegriffen bleiben. Mittels MnO_2 lassen sich Alkalisulfide ohne das übliche Erhitzen entfernen, und ohne daß beeinflussende Reagenzien in die Lsg. gebracht werden. Aus den Unterss. folgt, daß Harnsäure, sowie die anderen Purinbasen in Harn schnell und genau mittels des Nephelometers bestimmt werden können. Zur Entfernung des gesamten koagulierbaren Proteins aus *Blut* erwiesen sich 5 Vol. 3%ig. Sulfosalicylsäurelsg. als sehr geeignet. Durch 1—2 Minuten langes Zentrifugieren nach der Ausfällung mit Sulfosalicylsäure kann die Hauptmenge entfernt werden, durch Schütteln der klaren Fl. mit wenig Talkum zur Zusammenballung des suspendierten Proteins kann eine klare Lsg. in 5—10 Minuten erhalten werden. 5 Vol. des GREENWALDschen Reagenses (3%ig) genügen zur Entfernung des Blutproteins, das Reagens hat den Vorteil, daß es mit NH_3 keine Gelbfärbung gibt. In bezug auf die Einzelheiten der Ausführung der Beststt. ist auf das Original zu vesweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1930—47. Oktober [10/7.*] 1915. New York City, HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.) STEINHORST.

Ivar Bang, *Zur Bestimmung der Aminosäuren im Harne.* Um die Störung, die bei der Formolmethode durch die Eigenfarbe des Harnes bedingt wird, zu

beseitigen, wird dieser mit Blutkohle bei Ggw. von 20% A. geschüttelt. Unter diesen Umständen werden weder die Aminosäuren, noch das NH_3 adsorbiert. Genuine Eiweißkörper werden quantitativ adsorbiert, das Verhalten der Albumosen bleibt noch festzustellen. (Biochem. Ztschr. **72**. 101—3. 1/12. [16/9.] 1915. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

L. E. Warren, *Eine neue Farbreaktion für Papaverin.* Wird Papaverinferricyanid mit MARQUIS'-Reagens behandelt, so erhält man eine Blaufärbung, die über violette und grüne Schattierungen in ein schmutziges Braungelb übergeht. Wird *Papaverin* mit Kaliumferricyanid analog behandelt, so verläuft die Rk. gleich, nur ist die Anfangsfärbung grünblau. Andere Oxydationsmittel ergeben ähnliche Wrkgg. Am besten verläuft die Rk. bei Verwendung von Ceroxyd, Phosphormolybdänsäure oder $KMnO_4$, bei Ggw. von wenig H_2SO_4 und Formaldehyd. Das Alkaloid des Blutkrautes (Sanguinaria) gibt als einziges von 39 untersuchten Alkaloiden die gleiche Rk. Durch Verwendung von seleniger S. wird Papaverin von diesem Alkaloid unterschieden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2402—6. Oktober [7/8.] 1915. Chicago. American Medical College. Chem. Lab.) STEINHORST.

Allan R. Albright und **Charles O. Young**, *Die Bestimmung der flüchtigen Ester in Citrusölen oder Extrakten.* Zur Best. des Estergehaltes der *Citrusöle*, berechnet als Linalylacetat, werden 100 g *Citronenöl* im Vakuum bei 3—5 mm von den Terpenen befreit. Der Rückstand wird mit Wasserdampf destilliert bei konstantem Vol. Zeitdauer 30—45 Minuten. Die Aldehyde werden in dem Destillat durch Semicarbazidhydrochlorid gebunden und der Estergehalt durch KOH-Verseifung in Ggw. des Semicarbazons bestimmt. Durch Best. des Estergehaltes von Gemischen bekannter Zus. ist ermittelt, daß durch die angegebene Methode im Mittel 78,4% des vorhandenen Esters gefunden werden, es muß zur Ermittlung des genauen Estergehaltes der gefundene Estergehalt mit 1,28 multipliziert werden. Bei der Best. des Estergehaltes terpenfreier Citronenöle wird das Öl mit Wasserdampf rektifiziert und die Best. analog vorgenommen. Es wurde für natürliche Citronenöle ein Estergehalt von $1^1/_4$—$1^3/_4$% gefunden, für terpenfreie Citronenöle ein solcher von nur $^1/_{10}$%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2382—87. Oktober [14/8.] 1915. Washington. U. S. Dept. of Agriculture. Food Investigation Lab. Bur. of Chem.) STEINHORST.

Technische Chemie.

Karl Sack, *Über die Filterwirkung von Böden auf kolloidhaltige Wässer.* Der Mechanismus des Reinigungsvorganges, der sich beim Versickern von Abwässern im Ackerboden abspielt, wurde experimentell erforscht. Es ergab sich, daß neben der rein mechanischen Wrkg. durch Zurückhalten der Schwebestoffe die adsorbierende Wrkg. des Bodenmaterials von größter Bedeutung ist. Durch diese werden die gel., fäulnisfähigen Stoffe festgehalten, welche weiterhin durch chemische Vorgänge, bei denen die katalytische Wrkg. des Bodens eine große Rolle spielt, abgebaut werden. Um die Adsorption der kolloidalen Abwasserbestandteile durch den Boden quantitativ verfolgen zu können, wurde zunächst die MARCsche (Chem.-Ztg. **36**. 537; C. **1912**. II. 473) Methode der Kolloidbest. zu einer Untersuchungsmethode für Abwässer ausgearbeitet. Das Wesen der neuen Methode beruht darauf, daß gewisse wl. krystalline Pulver, wie $BaCO_3$ und $BaSO_4$, bei nicht zu hohen Kolloidkonzentrationen die Kolloide aus Lsgg. fast quantitativ adsorbieren, während molekulargel. Stoffe praktisch nicht adsorbiert werden. Die Konzentrationen der Kolloid- und Krystalloidlsgg. lassen sich mit Hilfe des von der Firma

Carl Zeiss, Jena, konstruierten Interferometers genau feststellen. — Auf diese Weise wurde eine große Anzahl von Abwässern aus Haushaltungen, technischen Betrieben, aus Reinigungs- und Kläranlagen untersucht. Bei den Abwässern kleinerer Städte konnte um die Mittagszeit das Auftreten eines Kolloidmaximums festgestellt werden. Ferner zeigte sich, daß die Abwässer rein häuslichen Charakters in der Frühe andersgeartete Kolloide (Seifenkolloide) enthielten wie während der übrigen Tageszeit. Der Kolloidgehalt der Abwässer aus Haushaltungen machte etwa $^1/_3$—$^1/_2$ der gesamten organischen Substanz aus. Ein Austausch organischer Abwasserkolloide mit anorganischen Kolloiden des Filtermaterials konnte in verschiedenen Fällen festgestellt werden. Bei der Prüfung der Adsorbierbarkeit verschiedener Kolloide an verschiedenen krystallinen Pulvern und Böden ergab sich, daß die Böden ein bedeutend geringeres Adsorptionsvermögen besitzen als krystalline Pulver. Die Kolloidabsorption der Böden war nicht allein durch deren krystalline, sondern auch zum großen Teil durch deren amorphe Bestandteile bedingt. Wurde der Boden ausgewaschen, so gingen zuerst die molekulargel. Salze und erst nach deren Entfernung die Kolloide in Lsg. Der größte Teil der Bodenkolloide war anorganischer Natur, auch bei Moor- und Humusboden. Der Boden bevorzugte bei der Adsorption die organischen Kolloide vor den anorganischen und tauschte die anorganischen Bodenkolloide gegen die organischen, fäulnisfähigen Abwasserkolloide aus. Die an der Oberfläche der Bodenteilchen festgehaltenen Kolloide adsorbieren ihrerseits wieder molekulargel. Substanzen, wodurch zugleich eine weitere Aufnahmefähigkeit des Bodens für Kolloide erreicht werden kann. Aus den Beobachtungen scheint hervorzugehen, daß die adsorbierenden Eigenschaften der Böden die primäre Wrkg. der Abwasserreinigung ausmachten, die mit dem sekundären Reinigungsprozeß der katalytischen und bakteriologischen Einflüsse des Bodens Hand in Hand gehen. (Gesundheitsingenieur **38**. 525—28. 3/11. 538—43. 20/11. 549—55. 27/11. 1915. Jena. Physikal.-Chem. Abteil. des Mineralog. Inst.)

Borinski.

Charles B. Bazzoni, *Gewichtsverlust von Moschus in einem trockenen Luftstrom.* Vf. hat mittels einer besonders konstruierten Mikrowage den Gewichtsverlust ermittelt, den 1,32245 mg *Moschus* innerhalb 7 Monaten in einem trockenen Luftstrom erfahren. Er betrug nach dieser Zeit 14% des Anfangsgewichtes (hiervon entfallen 53% auf den ersten Monat, 0,3% auf den letzten Monat). Nach Aufhören der Gewichtsabnahme war der Moschus geruchlos. Die Gewichtsabnahme beruhte nicht auf der Verdampfung von W. Feuchte Luft stellt den Geruch des geruchlos gewordenen Moschus nicht wieder her. (Journ. Franklin Inst. **180**. 53—69. Okt. 1915. Univ. of Pennsylvania. Randal Morgan Lab.)

Bugge.

Eduard Marckwald und **Fritz Frank**, *Über Sterilin (Gummiersatz).* Es ist eine helle, mäßig getrübte Lsg. von Celluloseester mit weich machenden organischen Stoffen, die beim Ausgießen schnell zu einer mäßig elastischen M. erstarrt. Eine eingehende Unters. des Sterilins auf Brauchbarkeit ergab, daß es bei sachgemäßer Auswahl dem besonderen Falle angepaßter Verwendung Schutzschichten gibt, die als Ersatz für Kautschuk von Bedeutung zu sein vermögen. Es ist möglich, solche Schutzschichten in verschiedener Stärke unmittelbar auf der Hand, wie auch auf Stoffen aller Art zu erzeugen. (Chem.-Ztg. **39**. 927—28. 4/12. 1915. Berlin W. Chem. Ztg. f. Handel u. Ind. Dr. Rob. Henriques Nachf.)

Rühle.

H. Blücher, *Plastische Massen aus Hefe.* (Vorläufige Mitteilung.) Kurze Beschreibung der Gewinnung, Anwendbarkeit und Verarbeitungsfähigkeit einer „Erhefe“ bezeichneten plastischen M., die durch Einw. von Aldehyden (im besonderen

Formaldehyd) auf Heferückstände u. auf Hefe selbst dargestellt wird (vgl. DRP. 275857; C. 1914. II. 370). (Chem.-Ztg. **39**. 934. 8/12. 1915. Leipzig.) RÜHLE.

Ed. Donath, *Verwendung von Briketts mit Kalkzusatz.* Nach Verss. des Vfs. wird durch Zusatz von gebranntem Kalk zu Steinkohle oder Koks der Schwefelgehalt der Rauchgase stark herabgesetzt, so daß hiermit ein Mittel gegeben ist, die *Rauchschäden* zu vermindern. Es empfiehlt sich, entgaste Brennmaterialien (Koks oder Braunkohlendestillationsrückstände) zu verwenden, weil bei diesen der Schwefel erst bei höherer Temp. verbrennt, und dabei die schwefelbindende Wrkg. des Kalkes günstiger ist. (Montan. Rundschau **7**. 741—43. 16/11. 1915. Brünn.) GROSCHUFF.

Johannes Paessler, *Zur Geschichte des Ersatzes der Kotbeizen in der Lederindustrie.* Erörterung der einschlägigen Fragen unter besonderer Berücksichtigung des Ersatzmittels Oropon, und in der Absicht, die in der letzten Zeit in den ausländischen feindlichen Zeitschriften gemachten Verss., den Wert der Arbeiten deutscher Forscher herabzusetzen, auf diesem Gebiete zurückzuweisen. (Chem. Ztg. **39**. 893—95. 24/11. 1915.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8i. Nr. 289742 vom 7/6. 1913. [15/1. 1916].

Rudolf Stárek, Königinhof a. d. Elbe, Böhmen, *Verfahren zum Bleichen von Textilstoffen mittels Persalze, insbesondere Perborate.* Die erforderlichenfalls entschlichteten oder vorgereinigten Stoffe werden wiederholt mit Persalzlsgg. bei gewöhnlicher Temp. getränkt, dann kurze Zeit gedämpft u. gewaschen, bis genügende Bleichung erfolgt ist.

Kl. 12i. Nr. 289208 vom 1/4. 1914. [9/12. 1915].

Karl Schaefer, Charlottenburg, *Wasserstofferzeugungsanlage* für wechselnde Behandlung von glühendem Eisengut mit Wasserdampf und vorher gekühltem und gereinigtem Reduktionsgas, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktionsgaserzeuger und die zugehörigen Kühler und Reiniger so bemessen sind, daß der Wasserstofferzeuger während der Reduktionsperiode ohne Verwendung eines zwischengeschalteten Ausgleichbehälters unmittelbar von der Reduktionsgaserzeugungsanlage gespeist werden, deren Arbeitsdruck dem mit dem fortschreitenden Betriebe wechselnden Rückdruck in der Wasserstofferzeugungs- und Reinigungsanlage entsprechend geregelt wird.

Kl. 12i. Nr. 289745 vom 16/9. 1914. [15/1. 1916].

(Die Priorität der norwegischen Anmeldung vom 20/9. 1913 ist beansprucht.)

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof Aktielskab, Kristiania, *Verfahren zur Konzentration von Salpetersäure im Gegenstrom mit Schwefelsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß die *Salpetersäure* in den Konzentrationsapp. in Form eines durch Kochen von Salpetersäure außerhalb des Konzentrationsapp. hergestellten Gemisches von Dampf und Fl. eingeführt wird.

Kl. 12k. Nr. 289795 vom 1/4. 1913. [19/1. 1916].

Alexander Classen, Aachen, *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen durch elektrische Entladung in Gegenwart von Kontaktsubstanzen*, gekennzeichnet durch die Verwendung von aus feinverteilten Metallen, Metall-

legierungen, Metallverbb. usw. hergestellten Kontaktkörpern, wie solche unter Benutzung von Gelatose, Leim, Eiweiß oder salzartigen Verbb. derselben gewonnen werden.

Kl. 12o. Nr. 289497 vom 8/8. 1913. [30/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 287933; C. **1915**. II. 1061.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Natrium- und Kaliumaceton*, darin bestehend, daß man *Aceton* anstatt auf Alkaliamid unterhalb 0° auf Natrium oder Kalium einwirken läßt.

Kl. 12o. Nr. 289498 vom 30/11. 1913. [30/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 287933; früheres Zus.-Pat. 289497; s. vorst. Ref.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkaliketonen.* Es wurde gefunden, daß man auch die Homologen des Acetons oder seine Analogen, wie hydroaromatische oder andere cyclische Ketone, welch letztere außer dem Carbonyl nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, wie Cyclopentanon, Cyclohexanon, durch die Alkalimetalle oder deren Amide bei tiefen Tempp. in *Alkaliketone* von der allgemeinen Formel $R_1C:CR_1(OM)$ (R = Wasserstoff oder Alkyl oder Aryl, M = Alkalimetall, R_1 = Alkyl oder Aryl) überführen kann. Die Alkaliketone sind, wie Acetonalkali, in Ä. und anderen indifferenten Lösungsmitteln l., bei tiefer Temp. beständige, krystallisierende Verbb. von außerordentlich hoher Reaktionsfähigkeit, die sich bei Eiskälte langsam, schnell bei Zimmertemp. in unl., höher molekulare Alkaliverbb. verwandeln. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. der Natriumverb. von *Methyläthylketon.*

Kl. 12o. Nr. 289687 vom 2/10. 1914. [13/1. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Butylalkohol*, darin bestehend, daß man *Melasse* mit Hilfe des Bacillus butylicus vergärt. Die Verunreinigung des auf diese Weise erhaltenen Butylalkohols beträgt nur 10—15% der Gesamtmenge, während man bei der Vergärung stärkehaltiger Materialien mittels des Bacillus butylicus ein Gemisch von Gärprodd. erhält, in dem auf 3 Tle. *Butylalkohol* etwa 1 Tl. Nebenprod., hauptsächlich *Isopropylalkohol*, enthalten ist.

Kl. 22g. Nr. 289610 vom 3/6. 1914. [8/1. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 279581; C. **1914**. II. 1176.)

Wilhelm Reppin, Kalkwerke b. Pommerzig, Frankfurt a. O., *Anstrich-, Dichtungs- und Konservierungsmittel aus Teer oder Carbolineum und einem Füllmittel.* Es werden statt Teer oder Carbolineum andere bituminöse Stoffe, wie Asphalt, Stoudron-, Mexiko-, Texas- oder amerikanisches Bitumen, mit Wiesenkalk vermischt.

Kl. 48c. Nr. 289317 vom 14/1. 1913. [15/12. 1915].

E. de Haën, Chemische Fabrik „List“, G. m. b. H., Seelze b. Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Emaillen und Glasuren unter Verwendung von Schwefelzink.* Es wird *Schwefelzink* als Trübungsmittel der bereits fertigen Emailoder Glasurmasse als Mühlzusatz beigemengt. Die Glasuren können wie gewöhnliche Muffelfarben auf Blech, Steingut, Porzellan und Glas eingebrannt werden.

Kl. 53c. Nr. 289228 vom 29/1. 1913. [9/12. 1915].

Wilhelm Bückig, Flensburg, *Haltbarmachung von gekochten Eiern*, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einem aus einem dünnfl. Gemenge von Casein und Kalk bestehenden Überzug versehen werden.

Kl. 53e. Nr. 289294 vom 11/3. 1913. [15/12. 1915].

Karl Fr. Töllner, Bremen, *Verfahren zur Herstellung von haltbaren Milchsuppenpulvern* durch Vermischen von Magermilchpulver mit ausgetrockneten Mühlenfabrikaten, wie Grieß, Reismehl, Maisstärke, Sago u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch eine Zeitlang auf eine den F. des Milchfettes übersteigende Temp. erwärmt und dann langsam abgekühlt wird.

Kl. 53h. Nr. 289262 vom 6/7. 1913. [14/12. 1915].

Knud Erslev, Nymwegen, Holland, *Verfahren zur Herstellung von Margarine.* Es wird die Margarineemulsion mittels Streudüsen in Nebelform innerhalb eines Raumes zerstäubt, in dem sich k. Gase befinden, worauf in üblicher Weise die gekühlte M. weiter bearbeitet wird.

Kl. 78c. Nr. 289155 vom 14/7. 1914. [6/12. 1915].

(Die Priorität der österr. Anmeldung vom 26/6. 1914 ist beansprucht.)

Wilhelm Heinrich Röhrig, Pernitz-Muckendorf, Nied.-Österr., *Verfahren zum Reinigen von Nitrierbaumwolle*, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatz zu der zur Entfettung dienenden Lauge eine Emulsion von überschüssiger freier Fettsäure (oder eines Gemisches von Fettsäuren) mit Seife verwendet wird, wobei die Behandlung der Baumwolle mit der Lauge bei niedriger Temp., zweckmäßig wei unter 100°, zu beginnen hat.

Kl. 78c. Nr. 288655 vom 3/3. 1914. [10/11. 1915].

C. Claessen, Berlin, *Initialzündungen und Sprengstoffe*, bestehend aus *Tetranitroanisol* und *Tetranitrophenetol* (OAlkyl : NO_2 : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5 : 6 für sich allein oder in Mischung.

Kl. 78c. Nr. 289446 vom 31/3. 1914. [21/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 288655; s. vorst. Ref.)

C. Claessen, Berlin, *Initalzündungen und Sprengstoffe*, gekennzeichnet durch den Ersatz des *Tetranitroanisols*, OCH_3 : NO_2 : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5 : 6 durch die isomere Verb. OCH_3 : NO_2 : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6. Das durch Nitrieren von m-Nitroanisol erhältliche *1,2,3,4,6-Tetranitroanisol* krystallisiert in Körnern oder Tafeln, D. 1,64, F. 94°, wl. in k. Chlf., ll. in h. Chlf., swl. in A., Ä fast unl. in k. W. Bei längerem Kochen mit W. bildet sich *Trinitroresorcinmonomethyläther*, indem die in m-Stellung zur OCH_3-Gruppe befindliche NO_2-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt wird.

Kl. 80b. Nr. 289494 vom 5/3. 1913. [31/12. 1915].

Alois Peter Bock, Wien, *Verfahren der Nachbehandlung frisch mit hydraulischen Bindemitteln hergestellter Kunststeine in einem von dem Kunststeine durchwanderten Kanal unter Verwendung wasserdampfhaltiger Gase*, dadurch gekennzeichnet, daß die Formlinge in dem vorderen Teil des Kanals unter besonderer Zuführung von Dampf einem stetig von hinten nach vorn geleiteten warmen Luft- oder Gasstrom und in dem hinteren Teil des Kanals einem wärmeren, trockenen stetig von hinten nach vorn gehenden Luft- oder Gasstrom ausgesetzt werden.

Kl. 85a. Nr. 289495 vom 20/8. 1913. [30/12. 1915].

Karl Jörss, Rostock i. M., *Verfahren zum Trinkbarmachen von mit Natriumhypochlorit behandeltem Wasser*, dadurch gekennzeichnet, daß das W. in Ggw. von Kohlensäure mit metallischem Eisen behandelt und dies schwach saure W. über einen Calciumoxyd austauschenden Stoff filtriert wird.

Schluß der Redaktion: den 17. Januar 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 6.** **9. Februar.**

Anorganische Chemie.

William Alfred Davis, *Die Reaktion zwischen Überchlorsäure und Kaliumsulfat als Beispiel einer umkehrbaren Reaktion.* In Ggw. einer hinreichenden Menge Überchlorsäure kann Kalium auch in Form des Sulfats durch Fällen mit 95%ig. A. als Perchlorat quantitativ bestimmt werden. Dampft man jedoch zu stark ein, so fällt A. ein Gemisch von Perchlorat und wasserhaltigem sauren Sulfat. Trotz dieser Beobachtung ist es ratsam, die H_2SO_4 mittels $Ba(OH)_2$ zu fällen und das K im Filtrat mit $KClO_4$ zu bestimmen. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1678—81. Nov. [12/10.] 1915. Rothamsted Vers. Station.) FRANZ.

Robert Wright, *Dampfdruckmessungen an den Schmelzen von Jod mit Schwefel, Selen und Tellur.* Der durch Fortführung des Joddampfes in einem Luftstrom gemessene *Dampfdruck des Jods* wird durch Zusammenschmelzen des Jods mit Schwefel, Selen oder Tellur nicht vermindert; es entsteht also in keinem Falle eine feste Lsg. Aus den Schmelzen mit S und Se wird bei 80° alles Jod ausgetrieben, so daß diese beiden Elemente keine Verbb. mit Jod bilden. Dagegen gibt Te die *Verb.* TeJ_4, welche unterhalb 150° keinen Joddampf abgibt. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1527—31. Nov. [22/9.] 1915. Glasgow. Univ. Phys.-chem. Lab.) FRANZ.

Max Trautz und **Claus Friedrich Hinck**, *Das Zerfallsgleichgewicht $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$ des Nitrosylchlorids. Eine Bestätigung des Gesetzes von der Additivität der inneren Atomwärmen.* (Vgl. TRAUTZ, Ztschr. f. anorg. Ch. **88**. 285; C. **1914**. II. 1422; Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 118. 329; C. **1915**. I. 1195; II. 520; Sitzungsber. der Akad. der Wiss. Heidelberg, Mathem.-naturw. Kl. Abt. A. **1914**. Nr. 1. Abh.; **1915**. Nr. 2. Abh.; HINCK, Diss. Heidelberg 1913; VÁGÓ IMRE, Diss. Budapest 1911; BRINER u. PYLKOW, Journ. de Chim. physique **10**. 640; C. **1913**. I. 995.) Die Gleichgewichte zwischen NO und Cl_2 werden von beiden Seiten aus schnell erreicht zwischen $T = 450$ u. $T = 600$, falls die Ausgangskonzentrationen in den Grenzen 7 bis $14 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NOCl oder 5 bis $32 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NO u. 4,5 bis $10 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Cl_2 liegen. Andere Verbb. als NOCl bilden sich nicht merklich; denn die Zerfallskonstanten hängen nicht von den Konzentrationen (so daß das thermodynamische Massenwirkungsgesetz erfüllt ist) u. die Wärmetönung, berechnet aus den Konstanten bei verschiedenen Tempp., nicht merklich von der Temp. ab, und der Zahlenwert der letzteren fällt sehr genau mit dem thermochemisch gemessenen zusammen. Die Zerfallskonstanten von NOCl, thermodynamisch berechnet nach dem NERNSTschen Wärmesatz mittels der gemessenen Wärmetönung u. gemessener chemischer Konstanten, fallen rund 2 Zehnerpotenzen verschieden aus, je nachdem man die Molarwärmen nach Analogie der heute vorliegenden Messungen von C_p schätzt oder die Additivität der inneren Atomwärmen bei idealen Gasen annimmt. Die gemessenen Zerfallskonstanten betragen rund das 50—160-fache der ohne Annahme der Additivität berechneten, während sie, ohne die Fehlergrenzen zu über-

schreiten, höchstens das 10-fache von den so berechneten Werten ausmachen dürften. Die Messungen am Nitrosylchloridgleichgewicht, welche sehr genau und von zwei verschiedenen Beobachtern von beiden Seiten des Gleichgewichts her ausgeführt sind, sind also mit den gegenwärtig angenommenen Zahlen für C_p bei $Cl_2 + SO_2$ nicht vereinbar. Die gemessenen Zerfallskonstanten betragen fast genau die Hälfte der thermodynamisch unter Annahme der Additivität der inneren Atomwärme idealer Gase berechneten u. dürften, ohne die Fehlergrenze zu überschreiten, auch noch $^1/_{10}$ von den so berechneten Werten ausmachen. Die Übereinstimmung besteht mit gleicher Vollkommenheit im ganzen Temperaturgebiet ($T = 450$ bis $T = 600$), in welchem sich aus den Konstanten eine richtige Wärmetönung berechnet. Der Faktor $^1/_2$ läßt sich bereits durch eine Ungenauigkeit von 0,15 der chemischen Konstante von NOCl erklären. Das Gleichgewicht $2NO + Cl_2 = 2NOCl$, in 3 verschiedenen Apparaten zu verschiedenen Zeiten von 3 Beobachtern (Vágó, Trautz, Hinck) von verschiedenen Seiten des Gleichgewichts her vor Aufstellung des Gesetzes der Additivität der inneren Atomwärmen idealer Gase gemessen, hat somit zu einer ausgezeichnet genauen Bestätigung dieses Gesetzes geführt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 177—201. 11/11. [15/8.] 1915. Heidelberg. Physik.-chem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) Groschuff.

Josef Maria Eder, *Das Bogenspektrum des Cassiopeiums, Aldebaraniums, Erbiums und des in weitere Elemente gespaltenen Thuliums.* (Vgl. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien IIa. **123**. 2290; C. **1915**. I. 1046.) Vf. benutzte reine Retortenkohle für die Elektroden und stellte die Spektrumphotographie in einem großen Konkavgitter von 4,6 m Krümmungsradius unter Benutzung eines Kondensators mit gekreuzten Bergkrystallzylinderlinsen her. Als Standard wurde das Eisenspektrum benutzt. Zur Ausmessung des Spektrums des *Cassiopeiums* wurde ein Präparat von Auer verwendet $[Cp_2(SO_4)_3 + 8H_2O]$, in dessen Spektrum nur wenig Linien der Thuliumgruppe auftraten. Das im Flammenbogen zwischen Kohlenelektroden von Cp ausgesandte Licht ist prachtvoll blaugrün. Die vom Vf. ermittelten Wellenlängen der Cp-Linien erstrecken sich von λ 7237—2392; es wurden 260 Linien gemessen (Wellenlängen im Original). Exner und Haschek führen 5 charakteristische, dem Aldebaranium und Cassiopeium gemeinsame Linien an, die sie einem neuen „Element X“ zusprechen. Vf. hat gefunden, daß 4 dieser Linien dem Ad zukommen, und die fünfte eine Thuliumlinie ist, so daß das „Element X“ als nicht existierend gestrichen werden muß. Außer dem wohldefinierten Linienspektrum des elementaren Cp findet sich im Bogen noch ein sehr charakteristisches, kräftiges Bandenspektrums vor. — Das Bogenspektrum des *Aldebaraniums* (Flammenfärbung prächtig grün) wurde an einem von Auer zur Verfügung gestellten Sulfat $[Ad_2(SO_4)_3 + 8H_2O]$ untersucht. Es ist viel linienreicher als das des Cp; die Ggw. von Cp- und Tu-Linien beweist, daß die Reinigung des Präparats weniger vollständig gelungen ist als beim Cp. Von den insgesamt beobachteten 630 Linien gehören 422 sicher dem Ad an. Das auch beim Ad vorkommende Bandenspektrum ist bei weitem nicht so charakteristisch wie das Bandenspektrum des Cp.

Die Unters. der Bogenspektren von drei *Thulium*präparaten Auers, die zwischen dem Aldebaranium und dem Erbium stehen („Aldebaranium-Thulium I“, „Aldebaranium-Thulium III“ und „Erbium-Thulium“), gestattete, aus der Koinzidenz sowie aus dem Zurücktreten oder Verschwinden gewisser Linienscharen auf die Anwesenheit eines oder mehrerer Elemente zu schließen. In der erstgenannten Fraktion ließen sich auf diese Weise charakteristische Linien feststellen, die einem neuen Element *Denebium* (De, von dem Stern Deneb im Schwan) zugeschrieben werden. In der zweiten Fraktion wurden charakteristische Linien isoliert, die

sich am meisten mit dem Spektrum des alten unreinen Thuliums decken; das betreffende Element wird vom Vf. vorläufig „Neo-Thulium“ (Nt) genannt. In der Zwischenfraktion zwischen Neo-Thulium und Erbium liegt ein drittes Element der Thuliumgruppe vor, das vom Vf. und Auer den Namen „*Dubhium*“ (Du, nach dem Stern Dubhe im Großen Bären) erhalten hat. In welchem Zusammenhang diese drei Elementenspektren mit dem Auerschen Tu I, Tu II und Tu III stehen, wird im einzelnen erörtert; Neo-Thulium scheint identisch zu sein mit dem Auerschen „Thulium II“, das wahrscheinlich reines Thulium ist.

Die Unters. der Bogenspektren neuerer, von Auer sorgfältig gereinigter *Erbiumpräparate* und ihrer Nachbarfraktionen ergab Anzeichen dafür, daß das zurzeit als Element angesehene Erbium noch weiter spaltbar ist. Das vom Vf. aufgenommene Erbiumspektrum zeigte über 2800 gut meßbare Linien, deren Zahl sich bei längerer Belichtungszeit noch verdoppeln ließe. Bei der Unters. noch anderer Fraktionen von Erbiumpräparaten ergab sich, daß wahrscheinlich eine analoge Zerlegung des „Erbiums“ möglich sein wird, wie sie beim Thulium nachgewiesen wurde. (122 SS. Sonderdr. aus Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien IIa. **124.** Heft 8.)

Bugge.

K. Hopfgartner, *Die Überführungszahl des Ferriions in Ferrichloridlösungen.* Vf. bestimmte die Hittorfsche *Überführungszahl des Eisens in Ferrichloridlsgg.* bei 3 Konzentrationen, und zwar in Ggw. von HCl (zur Zurückdrängung der Hydrolyse). Aus der für unendliche Verdünnung extrapolierten Überführungszahl 0,396 läßt sich die *Beweglichkeit des Ferriions* bei 18° zu 43 schätzen, also etwas kleiner als die von Stepniczka-Marinković (vgl. folgendes Ref.) zu ungefähr 46 gefundene des Ferroions. Das Verhältnis der Beweglichkeiten ordnet sich der Theorie von v. Hevesy unter. Die nach den Formeln von Riesenfeld berechnete Hydratation des $Fe^{\cdots}$ wird aber nicht größer, sondern kleiner gefunden als das des $Fe^{\cdot\cdot}$. Es muß also entweder die Hydratation nicht allein ausschlaggebend für die Beweglichkeit sein, oder die experimentellen Grundlagen reichen in diesem Falle wegen der Ggw. des HCl oder wegen verwickelter Dissoziationsverhältnisse für die Berechnung nicht aus. (Monatshefte f. Chemie **36**. 751—69. 4/11. [21/6.*] 1915. Innsbruck. Chem. Lab. der Univ.)

Groschuff.

A. Stepniczka-Marinković, *Über die Überführungszahl des Ferroions in Ferrochloridlösungen.* (Vf. vorst. Ref. von Hopfgartner.) Vf. bestimmte die *Überführungszahl des Eisens in Ferrochloridlsgg.* bei 3 Konzentrationen. Aus der für unendliche Verdünnung graphisch extrapolierten Zahl 0,414 läßt sich die *Beweglichkeit des Ferroions* zu 46 schätzen. Daraus berechnet sich nach Riesenfeld und Reinhold die Hydratation des Chlorions zu 21 Mol. W., des Ferroions zu 60 Mol. Monatshefte f. Chemie **36**. 831—43. 4/11. [24/6.*] 1915. Innsbruck. Chem. Lab. der Univ.)

Groschuff.

H. Dießelhorst und **H. Freundlich**, *Über die Doppelbrechung des Vanadinpentoxydsols.* (Vgl. Elster-Geitel-Festschrift **1915**. 453.) Die Ergebnisse der Arbeit werden von den Vff. wie folgt zusammengefaßt: Läßt man das *Vanadinpentoxydsol* zwischen gekreuzten Nicols im konvergenten Licht parallel zur Verbindungslinie des Nicols fließen, so erhält man das Achsenkreuz mit den konzentrischen Linien. Mittels einer Viertelwellenglimmerplatte läßt sich nachweisen, daß das fließende V_2O_5-Sol sich wie ein positiv einachsiger Krystall verhält. Fließt das V_2O_5-Sol durch ein prismatisches Rohr von dreieckigem Querschnitt, und wird dieses als Prisma zur Zerlegung von Spektrallinien benutzt, so wird beim Fließen eines konz. V_2O_5-Sols die rote Wasserstofflinie in zwei entgegengesetzt polarisierte Linien aufgespalten; entsprechend einer positiven Doppelbrechung wird der außer-

ordentliche Strahl stärker gebrochen. Bei einem verd. V_2O_5-Sol beobachtet ma beim Fließen nur eine Verbreiterung der Linie. Die Beobachtung, daß der außer ordentliche Strahl vom fließenden V_2O_5 auch stärker absorbiert wird als de ordentliche, steht im Einklang mit der Regel von BABINET. Durchaus ebenso wi V_2O_5 verhielt sich ein altes *Eisenhydroxydsol;* nur waren die Wrkgg. merklic schwächer. Die Schwärme der anisotropen Stoffe lassen sich auch mechanisc richten (z. B. wenn man die anisotrope Phase von *p-Azoxyanisol* oder *p-Azoxy phenetol* oder von Gemischen beider zwischen zwei Glasplatten hin- u. herschiebt Zum Schluß wird die Möglichkeit erörtert, daß ein amorph-fester Körper nicl isotrop ist, sondern sich in bestimmten Richtungen bevorzugt ausbildet. (Physika Ztschr. **16**. 419—25. 15/11. [6/11.] 1915. Braunschweig. Phys. u. phys.-chem. Ins d. Techn. Hochschule.) BUGGE.

Arne Westgren, *Bestimmung der Avogadroschen Konstante durch Messunge der Brownschen Bewegung der Teilchen in Goldhydrosolen.* (Vgl. Ztschr. f. physil Ch. **89**. 63; C. **1915**. I. 1299; Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 151; C. **1915**. II. 121 Diss. Upsala und Stockholm 1915.) Einleitend stellt Vf. die früheren Bestimmunge der AVOGADROschen Konstante zusammen. Nach den Messungen des Vf. a *kolloiden Goldlsgg.* läßt sich eine Abhängigkeit des durchschnittlichen Wertes d kinetischen Energie eines Teilchens von seiner M. nicht nachweisen. Der Betra der kinetischen Energie ist vielmehr für alle untersuchten Teilchengrößen gleic dem für 1 Mol. auf verschiedenen Wegen gefundenen Wert. Für die AVOGADR sche Zahl ergab sich der Wert $60{,}5 \cdot 10^{22} \pm 0{,}3 \cdot 10^{22}$. Das STOKESsche Gesetz i für die Fallgeschwindigkeit der Teilchen in den untersuchten Goldhydrosole gültig. (Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 231—66. 11/11. [4/9.] 1915. Upsala. Chem. Univ Lab.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Adolf Oswald, *Gewinnung von salzsaurem Glucosamin aus Mucoid aus Ascite flüssigkeit.* Mucoid aus Ascitesfl. vom Menschen gab ähnlich dem Myxommuc (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 144; C. **1914**. II. 798) nach Kochen mit 3%ig. H unter den Spaltungsprodd. einen FEHLINGsche Lsg. reduzierenden Körper, dess Eigenschaften und Krystallcharakter ihn als *salzsaures Glucosamin* kennzeichnete (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 100—1. 19/10. [8/8.] 1915. Zürich.) PFLÜCKE.

Emil Fischer und **Charlotte Rund**, *Teilweise Acylierung der mehrwertig Alkohole und Zucker. II.* (I. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 266; C. **1915**. I. 65 *Monoacetonerythrit* wird durch Behandlung mit Chinolin und Benzoylchlorid od p-Brombenzoylchlorid in *Dibenzoyl-*, bezw. *Di-(p-brombenzoyl-)acetonerythrit* übe geführt. Die essigsaure Lsg. dieser Verbb. liefert mit wss. HCl ölige Substanze die wahrscheinlich *Dibenzoyl-*, bezw. *Di-(p-brombenzoyl-)erythrit* sind. Bei Absp tung des Acetons aus der Dibrombenzoylverb. in Eg.-Lsg. mit trockener HCl bild sich *Diacetyldibrombenzoylerythrit;* eine isomere Verb. entsteht beim Behandeln v *Diacetylerythrit* mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin. (Die beiden Isomer werden als α- und β-Verb. unterschieden.) Bei der Acetylierung von Aceto erythrit mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bildet sich *Diacetylacetonerythrit,* d ein Gemisch eines krystallisierten u. eines öligen Isomeren darstellt. Bei der Ac tylierung oder bei der Abspaltung des Acetons wird also Acetonerythrit isomerisiert. *Diacetonglucose* liefert mit p-Brombenzoylchlorid *p-Brombenzoyldiacetonglucose.* D Hydrolyse der Verb. in essigsaurer Lsg. mit HCl führt zu *Mono-p-brombenzo glucose.* — *Monoacetonglucose* geht durch Benzoylierung in *Tribenzoylacetonglucc*

über; die bei der Hydrolyse erhaltene *Tribenzoylglucose* ist ölig, bildet aber mit CCl_4 eine krystallisierende Verb. Sie reduziert im Gegensatz zu den Acetonverbb. FEHLINGsche Lsg., enthält also die aldehydartige Gruppe der Glucose. — Bei Behandlung von *Erythrit* mit trockenem Aceton bildet sich die Diacetonverb. (vgl. SPEIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2531). Mit 25% W. enthaltendem Aceton entsteht auch die *Monoacetonverb.* Dieses Ketonylierungsverf. wurde auch auf *Mannit* übertragen. Letzteres liefert mit wss. Aceton mehr *Mono-* und *Diacetonmannit* als mit trockenem Aceton; dabei wurde ein neues *(β)-Diacetonmannit* vom F. 123—124° erhalten. — Im Gegensatz zur *α-Glucose* wird *β-Glucose* durch wenig HCl enthaltendes Aceton in *Diacetonglucose* übergeführt. Letztere geht durch Einw. von verd. HCl in die *Monoacetonverb.* über. Beide Acetonverbb. sind wohl Derivate der *β*-Glucose.

Monoacetonerythrit, $C_4H_8O_4 \cdot C_3H_6$, erhalten durch Schütteln von i-Erythrit mit 16 Tln. 25% W. u. 1% HCl enthaltendem Aceton; glänzende Blättchen, F. 75—76°; ll. in W., Essigäther und w. Bzl.; schwerer l. in Ä.; swl. in PAe.; zll. in sd. Lg.; schmeckt bitter. — *β-Diacetonmannit*, $C_6H_{10}O_6(C_3H_6)_2$, erhalten durch Schütteln von 100 g Mannit mit 2 kg Aceton, das 40 ccm HCl (D. 1,19) enthält. Nach Neutralisation mit Pb-Carbonat wird das Filtrat unter Zusatz von Ag-Carbonat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in A. gel. und mit W. versetzt, wobei *Triacetonmannit* ausfällt. Das Filtrat wird nochmals in der gleichen Weise 2-mal verdampft. Der Rückstand scheidet bei Lösen in Bzl. und Zusatz von PAe. bei −20° feine Nädelchen aus, die abgesaugt werden. Der Preßrückstand wird in w. W. gel., aus welchem bei 0° Abscheidung von Nadeln erfolgt; F. 123—124° korr.); sll. in w. W., schwerer l. in W. von 0°; ll. in A., Aceton, Chlf., w. Bzl.; weniger ll. in Ä. und h. Lg. $[\alpha]_D$ weniger als −0,5°; Zusatz von Borax hatte keinen wesentlichen Einfluß auf die Drehung. Ausbeute an Nadeln 2—3 g, die Hauptmenge des Reaktionsprod. besteht aus Triacetonmannit. — *Diacetonglucose*, $C_6H_8O_6(C_3H_6)_2$, erhalten durch Schütteln von *β*-Glucose mit der 20-fachen Menge 1% HCl enthaltendem Aceton während 36 Stdn. Nach Neutralisation mit $PbCO_3$ Verdampfen im Vakuum in Ggw. von Ag-Carbonat wird der Rückstand mit Lg. (110—120°) ausgelaugt. Das Prod. enthält etwas *Monoacetonglucose*, von der es mittels NaOH getrennt wird; F. 109—110° (110—111° korr.) unter vorheriger Sinterung. — *Monoacetonglucose*, $C_6H_{10}O_6(C_3H_6)$, erhalten durch Behandeln von Diacetonglucose mit stark verd. HCl (0,4 g HCl in 800 ccm W.) bei 50° während ½—2 Stdn., bis der Drehungswert im 1 dm-Rohr auf −0,8 bis −0,2° zurückgegangen ist; F. 161—162,5° (korr.); $[\alpha]_D^{22} = -11{,}82°$; $[\alpha]_D^{21} = -11{,}6°$. — *Tribenzoylacetonerythrit*, $C_4H_6O_4(C_3H_6)(CO \cdot C_6H_5)_2$, erhalten durch 6-stdg. Erhitzen von Monoacetonerythrit mit 2,2 Mol. Benzoylchlorid und 2,3 Mol. Chinolin auf 100°; F. 70° (aus CH_3OH); fast unl. in W., zll. in A. und CH_3OH (mkr. Prismen); l. in PAe. Statt Chinolin kann man auch bei der Darst. der Verb. Pyridin verwenden. Wird in Eg.-Lsg. durch wss. HCl rasch verändert, wobei wahrscheinlich *Dibenzoylerythrit* (Öl) gebildet wird. — *Di-(p-brombenzoyl-)acetonerythrit*, analog aus Acetonerythrit, Chinolin und p-Brombenzoylchlorid; mkr. Nadeln; F. 147—148° nach vorherigem Sintern (korr.); ll. in h. Bzl., h. hochsiedendem Lg., Chlf.; schwerer l. in h. A.; wl. in k. PAe., fast unl. in W. Verwendet man Pyridin statt Chinolin, so verläuft die Rk. so heftig, daß ein Zusatz von Chlf. zweckmäßig ist. Bei Behandlung mit Eg. und HCl bildet sich ein Öl, swl. in PAe. — *Diacetyldi-(p-brombenzoyl-)erythrit*, $C_4H_6O_4(COC_6H_4Br)_2(COCH_3)_2$, erhalten durch Stehenlassen von Dibrombenzoylacetonerythrit in Eg. mit 10% HCl enthaltendem Chlf.; F. 83—86°; ll. in Aceton, Essigäther, Chlf.; schwerer l. in A., Ä.; wl. in PAe.; fast unl. in W. — *Diacetylacetonerythrit*, $C_4H_6O_4(C_3H_6)(COCH_3)_2$, erhalten durch Stehenlassen einer Lsg. von Monoacetonerythrit in 4 Mol. Essigsäureanhydrid

und 5 Mol. Pyridin; bitter schmeckendes Öl, $Kp._{0,2}$ 115—120°; l. in k. W., beim Erhitzen der Lsg. tritt Trübung ein; die Homogenität des Öles ist zweifelhaft. — *Diacetylerythrit*, $C_4H_8O_4(COCH_3)_2$, B. durch Schütteln der Acetonverb. mit $^1/_2$-n. HCl, Öl, $Kp._{0,45}$ 158—165°; schmeckt viel weniger bitter als die Acetonverb. Das Öl ist ein Gemisch, denn durch Stehenlassen, rascher durch Impfen, wurde $^1/_3$ des Öles in krystallisierter Form erhalten; letzteres bildet Prismen oder derbe Krystalle (aus Ä. mit PAe.); F. 89—91°; sll. in k. W.; zwl. in k. Ä., leichter l. in w. Ä. und Essigäther; schmeckt schwach bitter, reagiert in wss. Lsg. neutral. — *β-Diacetyl-di-(p-brombenzoyl-)erythrit*, erhalten durch Erwärmen des krystallisierten Diacetylerythrits mit Chinolin und Brombenzoylchlorid auf 65°; F. 150—152° (korr., unscharf); schwerer l. als die isomere Verb.; ll. in Chlf.; schwerer l. in Aceton und Essigäther, noch schwerer in A.; swl. in PAe. — *Tribenzoylacetonglucose*, $C_6H_7O_6 \cdot (C_3H_6)(COC_6H_5)_3$, erhalten durch 7-stdg. Erwärmen einer Lsg. von Monoacetonglucose 3,5 Mol. Benzoylchlorid und 3,75 Mol. trockenem Chinolin auf 65°; α_D im 1 dm-Rohr (0,2082 g in 4,6898 g CCl_4) = −6,40°; $[\alpha]_D^{23}$ = −91,87° (bezw. −91,95°) F. 119—120° (korr.); ll. in den meisten Solvenzien mit Ausnahme von PAe.; swl in W.; die Lsg. in verd. A. reduziert nicht FEHLINGsche Lsg. — *Tribenzoylglucose* $C_6H_9O_6(COC_6H_5)_3$, B. aus der Acetonverb. in Eg. und konz. wss. HCl; farbloses in der Kälte fest werdendes Öl; swl. in k. W. und PAe.; sll. in A., Ä., Bzl., Essigäther; hat einen schwachen, wenig charakteristischen Geschmack. Bei der Krystallisation aus CCl_4 bildet sich eine *Doppelverb. mit* CCl_4 = $C_{27}H_{24}O_9, CCl_4$; Nadeln oder Prismen; sintern bei 65° und schäumen über 80° auf; im Vakuum entweicht der CCl_4 bei 76—100°; ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton; swl. in k. PAe.; schmeckt bitter; zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{20}$ (in alkoh. Lsg.) 3 Min. nach Auffüllung = −75,24° nach 38 Min. = −85°, nach 20 Stdn. = −91,7°. Tribenzoylglucose läßt sich durch Aceton und etwas HCl in Tribenzoylacetonglucose zurückverwandeln. — *Semicarbazon der Tribenzoylglucose;* Krystalle (aus verd. A. in der Kältemischung). — *p-Brombenzoyldiacetonglucose*, $C_6H_7O_6(C_3H_6)_2(COC_6H_4Br)$, erhalten durch Erhitzen von Diacetonglucose mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin auf 70°; Prismen, sintert bei 78°; F. 79—80°; swl. in W.; ll. in A., Ä., Essigäther; reduziert nicht FEHLINGsche Lsg. $[\alpha]_D^{19}$ = −49,12°, bezw. −49,24° (in Aceton); hat schwachen Geschmack. — *p-Brombenzoylglucose*, $C_6H_{11}O_6(CO \cdot C_6H_4Br)$, erhalten durch Behandeln der Lsg. der Acetonverb. in Essigäther mit konz. wss. HCl bei 30° amorphe M. Bei der Hydrolyse der Diacetonverb. mit 50%ig. Essigsäure und HCl bei 55° tritt zunächst eine Phase ein, bei der die Fl. FEHLINGsche Lsg. nur schwach reduziert und offenbar die Monoacetonverb. enthält. Wird das Erwärmen fortgesetzt, so erfolgt völlige Hydrolyse zur Brombenzoylglucose; ll. in w. W., fällt bei 0° als amorphe M. wieder aus; ll. in A.; swl. in Ä. und h. Bzl.; zwl. in trockenem Essigäther; ll. in Eg.; schmeckt sehr bitter u. reduziert stark FEHLINGsche Lsg. Geht durch Behandeln mit 0,9% HCl enthaltendem Aceton in p-Brombenzoyldiacetonglucose über. Brombenzoylglucose ist rechtsdrehend und zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{19}$ = +26,8°, nach 14 Tagen +44°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 88—105. 8/1. [10/12.] 1915. Chem. Inst. Univ. Berlin.) SCHÖNFELD.

S. C. J. Olivier, *Dynamische Untersuchungen über die Reaktion von Friedel und Crafts.* In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**. 91. 244; C. **1914**. II. 321. 1394) wurden die *Sulfon*mengen bestimmt, welche unter dem Einfluß von 1 Mol. $AlCl_3$ aus dem entsprechenden Sulfosäurechlorid und Bz gebildet werden können. Die Rkk., für welche *Diphenylsulfon*, *p-Methyl-*, *p-Chlor-*, *p-Jod-* und *m-Nitrodiphenylsulfon* verwendet wurden, wurden in der Weise ausgeführt, daß je 1 Mol. Sulfon mit 1 Mol. eines Sulfosäurechlorids und 1 Mol. AlCl zum Schmelzen gebracht und in Bzl. gel. wurden. Nach einer bestimmten Ze

wurde die Sulfochloridmenge bestimmt. — *m-Nitrodiphenylsulfon* (vgl. Gericke, Liebigs Ann. **100**. 208), erhalten durch Erwärmen von m-Nitrobenzoylchlorid und $AlCl_3$ in Bzl. auf 40°; farblose Nadeln, F. 80,5—81° (korr.). Nach derselben Methode wurden die übrigen Sulfone dargestellt. Die Verss. ergaben, daß 1 Mol. $AlCl_3$ nicht mehr als 1 Mol. Sulfochlorid umzuwandeln vermag. Die Annahme, daß das freie Sulfosäurechlorid kein $AlCl_3$ aus der Verb. $BrC_6H_4SO_2 \cdot C_6H_5 \cdot AlCl_3$ aufnehmen kann, wird durch folgende Beobachtung bestätigt. Die *Additionsverb.* $m\text{-}C_6H_4(NO_2)SO_2Cl, AlCl_3$ bildet schwach gelbe Krystalle. Beim Lösen in Bzl. färbt sich die Lsg. rot. Bei Zugabe eines Sulfons verschwindet die Farbe, und die Rk. zwischen dem Sulfochlorid und Bzl. kommt sofort zum Stillstand. Daraus folgt, daß die Rk. sich quantitativ im Sinne der Formel:

$$C_6H_4(NO_2)SO_2 \cdot C_6H_5 + C_6H_4(NO_2)SO_2Cl \cdot AlCl_3 = C_6H_4(NO_2)SO_2 \cdot C_6H_5 \cdot AlCl_3 + C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$$

vollzogen hat. — Über den Grad der Paralyse des $AlCl_3$ in den Additionsverbb. mit Sulfonen und Sulfochloriden. Aus der Unters. der Geschwindigkeit der Sulfonbildung in Ggw. eines anderen an $AlCl_3$ addierten Sulfons geht hervor, daß der Katalysator $AlCl_3$ beinahe in gleicher Weise durch verschiedene Sulfone paralysiert wird. Das gleiche gilt für Sulfosäurechloride. Die ziemlich großen Unterschiede in den Reaktionskonstanten verschiedener Sulfochloride mit Bzl. (vgl. Tabellen im Original) rühren nicht von der ungleichen Paralyse des $AlCl_3$ her, sondern sind durch den unmittelbaren Einfluß der in den Benzolkern eintretenden Gruppe bedingt. — Verss. über die Verteilung des $AlCl_3$ bei Ggw. von 2 verschiedenen Sulfosäurechloriden ergaben, daß sich der Katalysator am leichtesten an das Chlorid addiert, welches am leichtesten mit Bzl. reagiert. Diese Additionsverbb. bilden sich dementsprechend um so leichter, je größer ihre Aktivität gegenüber Bzl. ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 109—23. [25/8. 1915.] Wageningen.) Schönfeld.

S. C. J. Olivier, *Dynamische Untersuchungen über die Bildung von einigen aromatischen Sulfonen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid in einem Mittel von Benzolsulfosäurechlorid.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Um die Sulfonbildung in einem anderen Mittel als der KW-stoff selbst zu verfolgen, wurden Verss. mit $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ als Lösungsmittel angestellt. $AlCl_3$ wurde in einem Überschuß von $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ gel.; in diese Lsg. wurde Bzl., bezw. das Benzolderivat eingetragen. Die bei 30° ausgeführten Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten (vgl. Tabellen im Original) ergaben folgendes: 1 Mol. $AlCl_3$ vermag nicht mehr als 1 Mol. Sulfosäurechlorid umzuwandeln. Bei kleineren $AlCl_3$-Konzentrationen zeigen die Reaktionskonstanten die Tendenz, während der Rk. zu sinken. Bei sehr hohen Konzentrationen folgt die Sulfonbildung den Gesetzen einer bimolekularen Rk. Eine Erhöhung der $AlCl_3$-Konz. verursacht eine Erniedrigung der Konstante. Der gleiche Fall tritt ein bei Erhöhung der C_6H_5Cl-Konz. — *Kryoskopische Konstante des Benzolsulfosäurechlorids* = 74°. Es wurde das Mol.-Gew. von $C_6H_5 \cdot SO_2Cl, AlCl_3$ in C_6H_5Cl usw. bestimmt. Die kryoskopischen Messungen ergaben, daß der anomale Verlauf der Rk. in Benzolsulfosäurechlorid als Lösungsmittel nicht auf die Annahme einer Assoziation der Doppelverb. mit $AlCl_3$ zurückgeführt werden kann. In $C_6H_5SO_2Cl$ löst sich $AlCl_3$ zum größten Teil als $C_6H_5 \cdot SO_2Cl \cdot AlCl_3$ auf. In Benzollsg. erhält man vorwiegend assoziierte Moll. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im assoziierenden Mittel bedeutend kleiner als im nicht assoziierenden Lösungsmittel. Die Tatsache, daß ein positiver autokatalytischer Verlauf der Rk. nicht beobachtet wurde, beweist, daß die Rk. von Friedel und Crafts mit der Theorie der Fermente (vgl. Olivier, Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**. 94. 177; C. **1914**. II. 321. 1394) in keinem Zusammenhang

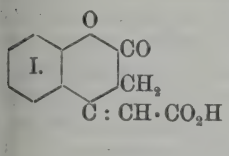
steht. Bei der Sulfonbildung findet wahrscheinlich keine B. von Additionsverbb. vom Typus $AlCl_3 \cdot C_6H_6$ statt. Aus dem Vergleich der Versuchsergebnisse in Bzl. und in C_6H_5Cl folgt, daß im gleichen Lösungsmittel für die Geschwindigkeit der Einführung der zweiten Substituenten die Regel gilt: $C_6H_6 > C_6H_5Cl$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 166—79. [3/10. 1915.] Wageningen.) SCHÖNFELD.

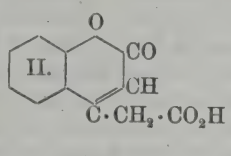
David Runciman Boyd, *Die Hydrolyse von Natriumphenolaten in wässeriger Lösung.* Aus den mittels der Verseifungsgeschwindigkeit des Essigsäuremethylesters bestimmten *Hydrolysenkonstanten der Natriumphenolate* wurden folgende Werte von $K^{25} \cdot 10^{10}$ für die freien *Phenole* berechnet: *Guajacol* 1,17, *Phenol* 1,15, *m-Kresol* 0,98, *p-Kresol* 0,67, *o-Kresol* 0,63, *o-4-Xylenol* 0,52, *p-Xylenol* 0,48, *Carvacrol* 0,45, *m-6-Xylenol* 0,34, *Thymol* 0,32, *ψ-Cumenol* 0,28, *Mesitol* 0,17. Die Säurestärke der Phenole wird also durch Alkyle vermindert, besonders stark in o-, nur wenig in m-Stellung; die Isopropylgruppe wirkt in der o-Stellung viel, in der m-Stellung nur wenig stärker als Methyl. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1538—46. Nov. [7/9.] 1915. Southampton. Univ. College.) FRANZ.

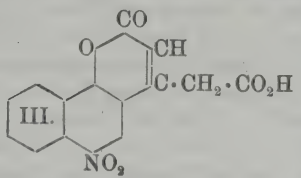
Alex. Mc Kenzie und **Stanley Charles Bate**, *Die Ersetzung des Halogens in optisch-aktiven Phenylhalogenessigsäuren durch die Anilingruppe.* Die Ersetzung des Halogens in aktiver Phenylchlor- und -bromessigsäure durch die Anilingruppe führt unter teilweiser Racemisierung zur Anilinosäure mit entgegengesetztem Drehungssinn; in Bzl. ist die Racemisierung geringer als in W., beim Kochen mit Anilin ist sie fast vollständig. — *d,l-Phenylanilinoessigsäure*, aus 20 g d,l-Phenylchloressigsäure u. 48 g Anilin bei $6^1/_2$-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade, farblose Blättchen aus Bzl., F. 174—175°, swl. in W., wl. in Bzl., ll. in A., Ä.; aus der Lsg. in A. krystallisiert das Cinchoninsalz der l-Säure. — *l-Phenylanilinoessigsäure*, $C_{14}H_{13}O_2N$, Krystalle aus verd. A., F. 188°, sll. in Aceton, Ä., fast unl. in CS_2, W., $[\alpha]_D = -117{,}9°$, $[\alpha]_{5461} = -143{,}5°$ (c = 1,467 in Aceton); $[\alpha]_D = -111{,}7°$ (c = 1,021 in A.); wird durch wss. NaOH, sehr viel stärker durch alkoh. Alkali racemisiert (vgl. Journ. Chem. Soc. London **107**. 702; C. **1915**. II. 538). (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1681—85. Nov. [3/11.] 1915. Dundee. St. Andrews. Univ. College.) FRANZ.

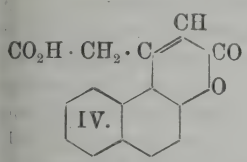
Biman Bihari Dey, *Eine Untersuchung über die Cumarinkondensation. Acetondicarbonsäure* kondensiert sich mit zahlreichen *Phenolen* zu Cumarin-4-essigsäuren; während aber Phenol selbst nicht in Rk. tritt, und o- und p-substituierte Phenole nur schlechte Ausbeuten geben, kondensieren sich m-substituierte Phenole sehr leicht. Ähnliche Beobachtungen macht man mit *Acetessigester;* beim *Oxalessigester* wird aber die Kondensation durch p-Substitution im Phenol begünstigt. Chlorphenole verhalten sich wie die Alkyl- u. Oxyderivate; Nitrophenole, Phenolcarbonsäuren und hydrierte Phenole kondensieren sich überhaupt nicht. *Methylacetessigester*, *Methylacetondicarbonsäureester*, *α-Chloracetessigester* und *α-Chloroxalessigester* verhalten sich wie Acetessigester. Die Konstitution der erhaltenen Cumarin-4-essigsäuren läßt sich durch die Überführung in die entsprechenden 4-Methylcumarine durch Abspaltung von CO_2 beweisen. Diese SS. entstehen in zwei Formen, von denen die eine sehr labil ist und aus der anderen nicht zurückgewonnen werden kann; es handelt sich wahrscheinlich um zwei Isomere (I, II), die aus Acetondicarbonsäure entstehen können, von denen I labil ist. Ist in diesen SS. eine 5-Oxygruppe vorhanden, so werden innere Anhydride erhalten. Durch Alkylgruppen wird die Beständigkeit des Cumarinringes erhöht; das gilt auch von den Cumarin-4-essigsäuren, von denen nur die Cumarinsäuren in Form von Salzen erhalten wurden. Die aus Methyl-β-naphthapyron und seinen Halogenderivaten erhaltenen SS. sind zwar recht beständig, sind aber dennoch cis-SS., da die Halogen-

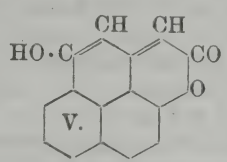
lerivate durch alkoh. KOH nicht in Cumaronderivate verwandelt werden, wozu die ntermediäre B. der Cumarsäuren nötig wäre. Alle Oxycumarine lösen sich in lkali mit gelber Farbe; die von JORDAN u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London **07**. 397; C. **1915**. I. 1309) hierfür gegebene Erklärung kann also nicht richtig ein; wahrscheinlich handelt es sich um die B. chinoider Oxoniumsalze (vgl. IOMFRAY, Journ. Chem. Soc. London **87**. 1453; C. **1905**. II. 1595), denn nach rsatz des aktiven H durch Methyl lösen sich die Cumarine ohne Farbe in Alkali.

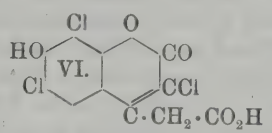


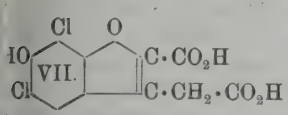


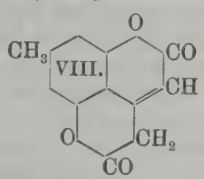


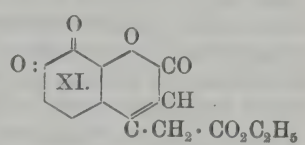












Experimentelles. *1,2-α-Naphthapyron-4-essigsäure*, $C_{15}H_{10}O_4$, aus 12 g Naphthol und 14 g Acetondicarbonsäure in 30 ccm H_2SO_4 beim Stehen, gelbes ystallpulver, F. 212—213°, gibt beim Kochen mit A. oder Eg. gelbe Tafeln, 181°, fast unl. in W., swl. in Bzl., Chlf., PAe.; zerfällt oberhalb F. in CO_2 und *Methyl-1,2-α-naphthapyron*, F. 167°; nach dem Kochen mit wss. NaOH erhält n das Ag-Salz der *Oxynaphthylglutaconsäure* als Nd. — *Äthylester*, $C_{17}H_{14}O_4$, deln aus A., F. 139°. — *Anilid*, $C_{21}H_{15}O_3N$, aus dem Ester und Anilin bei)—180° in 4 Stdn., grünliche Nadeln aus Eg., F. 264° (Verkohlung). — *Amid*, $H_{11}O_3N$, aus dem Ester u. gesättigtem alkoh. NH_3 in 4 Tagen, farblose Prismen s Eg., F. 262° nach vorherigem Erweichen, ll. in organischen Fl. — *6-Nitro-1,2-naphthapyron-4-essigsäure*, $C_{15}H_9O_6N$ (III), aus 1,2-α-Naphthapyron-4-essigsäure i Eg. mit 1 Mol. HNO_3 in H_2SO_4, gelbe Warzen aus Eg., F. 212°, unter Zerfall i CO_2 und *6-Nitro-4-methyl-1,2-α-naphthapyron*, $C_{14}H_9O_4N$, Warzen aus Pyridin, l 236°, das auch beim Nitrieren von 4-Methyl-1,2-α-naphthapyron entsteht. — *4-Nitro-1-oxy-2-naphthylcrotonsäure*, $C_{14}H_{11}O_5N$, aus 6-Nitro-4-methyl-1,2-α-phthapyron beim Kochen mit wss. NaOH und Zers. des in tief roten Nadeln kristallisierenden Na-Salzes mit verd. HCl, fast farbloser Nd., F. 128—130° unter Rückbildung des Naphthapyrons. — *4-Nitro-1-naphthol-2-carbonsäure*, $C_{11}H_7O_5N$, a. 6-Nitro-4-methyl-1,2-α-naphthapyron bei kurzem Kochen mit alkal. $KMnO_4$, gbe Nadeln, F. 214° (Zers.), liefert in W. bei 140—150° *4-Nitro-α-naphthol*, goldgbe Nadeln, F. 163°. — *6-Amino-4-methyl-1,2-α-naphthapyron*, $C_{14}H_{11}O_2N$, aus der Nroverb. und $SnCl_2$, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 243°, wl. in A., Eg., l. in Pidin; Hydrochlorid, Prismen, zers. sich bei 276—278°, wl. — *Acetylderivat*, $CH_{13}O_3N$, farblose Nadeln aus A., F. 277—278°. — *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{15}O_3N$, Nleln aus Pyridin, F. 261—262°. — *2-Thio-4-methyl-1,2-α-naphthapyron*, $C_{14}H_{10}OS$, a 10 g 4-Methyl-1,2-α-naphthapyron und 14 g P_2S_5 bei 3—4-stdg. Kochen mit

150 ccm Xylol, gelbe, grünglänzende Prismen aus Eg., F. 187°, gibt beim Koch mit $NH_2 \cdot OH$, HCl und NaOH in A. *4-Methyl-1,2-α-naphthapyronoxim*, $C_{14}H_{11}O_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 235°, in Alkali unzers. l. — *2-Thio-1,2-α-naphthapyron-4-essigsäureäthylester*, $C_{17}H_{14}O_3S$, goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 146°.

4,3-β-Naphthapyron-1-essigsäure, $C_{15}H_{10}O_4$ (IV.), aus 15 g β-Naphthol und 2(Acetondicarbonsäure, mit alkoh. H_2SO_4 angerührt, und 50 ccm konz. H_2SO_4 24 Stdn., F. 202—203° nach dem Fällen aus alkal. Lsg., oder gelbe Nadeln aus F. 191° unter Zerfall in CO_2, und *1-Methyl-4,3-β-naphthapyron*, fast unl. in B PAe., l. in Eg., Pyridin; $Ag \cdot C_{15}H_9O_4$. — *Äthylester*, $C_{17}H_{14}O_4$, aus je 1 M. β-Naphthol und Acetondicarbonsäure, 2 Mol. A. und 4 Mol. H_2SO_4 bei 35—40° 2—3 Tagen, farblose Tafeln, F. 164°. — *Methylester*, $C_{16}H_{12}O_4$, gelbliche Tafe F. 187°. — *β-2-Oxy-1-naphthylglutaconsäure*, $C_{15}H_{12}O_5 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(C_{10}H_6 \cdot OH)$ $CH \cdot CO_2H$, aus 2 g 4,3-β-Naphthapyron-1-essigsäure und 5 g NaOH in 25 ccm bei 6-stünd. Kochen und Ansäuern in der Kälte, gelbes Krystallpulver, F. 1 unter B. von 1-Methyl-4,3-β-naphthapyron, ziemlich beständig; $Ag_2 \cdot C_{15}H_{10}O_5$, ge licher Nd. — *2-Thio-1-methyl-4,3-β-naphthapyron*, $C_{14}H_{10}OS$, gelbe Nadeln aus E F. 199°, liefert beim Kochen mit $NH_2 \cdot OH$ *1-Methyl-4,3-β-naphthapyronoxi* $C_{14}H_{11}O_2N$, citronengelbe Nadeln aus A., F. 197°. — *2-Chlor-1-methyl-4,3-β-naphthapyron*, $C_{14}H_9O_2Cl$, aus 1-Methyl-4,3-β-naphthapyron in sd. Eg. und 1 Mol. oder aus β-Naphthol u. α-Chloracetessigester in Ggw. von H_2SO_4, Nadeln, F. 13 — *β-2-Oxy-1-naphthylcrotonsäure*, $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$, a 1-Methyl-4,3-β-naphthapyron bei 4—5-stünd. Kochen mit alkoh. KOH, farbl Tafeln mit $^1/_2 H_2O$ aus A., F. 146° unter B. des Naphthapyrons. — *α-Chlor-β-oxy-1-naphthylcrotonsäure*, $C_{14}H_{11}O_3Cl = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(CH_3) : CCl \cdot CO_2H$, aus 2-Chl 1-methyl-4,3-β-naphthapyron beim Kochen mit alkoh. KOH, farblose Tafeln, F. 1 unter B. des Naphthapyrons. — *5-Oxy-2-keto-peri-peri-naphthindenofuran*, $C_{15}H_8$ (V.), aus 4,3-β-Naphthapyron-1-essigsäureäthylester und 25 ccm H_2SO_4 bei 120 130° in 1 Stde., gelbe Nadeln aus Eg., F. 280—282° (Zers.); $Na \cdot C_{15}H_7O_3$, oran rote Prismen, wird im Licht purpurn. — *Acetylderivat*, $C_{17}H_{10}O_4$, gelbe Nadeln Bzl., F. 211—212°, unl. in Alkali, fluoresciert stark in Alkohol. — *Benzoylderivat* $C_{22}H_{12}O_4$, Nadeln aus Pyridin, F. 207°. — *Methyläther*, $C_{16}H_{10}O_3$, aus dem Na-Sz und CH_3J in A. bei 100° in mehreren Stunden, Krystalle aus A., F. 224—229°.

7-Oxycumarin-4-essigsäure, aus Resorcin und Acetondicarbonsäure in Ggw. v H_2SO_4, F. 209—210°, oder Krystalle aus A., F. 201°; beim Kochen mit Alkali e steht *β-2,4-m-Dioxyphenylglutaconsäure:* $Ag_2 \cdot C_{11}H_8O_6$. — *7-Oxycumarin-4-essigsäureäthylester*, $C_{13}H_{12}O_5$, aus der S. in w. A. beim Einleiten von HCl oder aus Natriummalonester und Resorcin bei 100° in 24 Stdn., farblose Nadeln aus A., F. 15; MICHAEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] **37**. 469) hat die bei dieser Kondensation haltene Säure irrtümlich als *7-Oxy-4-methylcumarin-3-carbonsäure* beschrieben. *7-Acetoxycumarin-4-essigsäureäthylester*, $C_{15}H_{14}O_6$, weiße Nadeln, F. 124°. — *Benzo derivat*, $C_{20}H_{16}O_6$, Nadeln, F. 126°. — *7-Methoxycumarin-4-essigsäuremethyles* $C_{13}H_{12}O_5$, aus 7-Oxycumarin-4-essigsäure, Methylsulfat u. Alkali, Nadeln aus ve Eg., F. 122°, l. in organischen Fll., liefert beim Kochen mit alkoh. KOH *7-Me oxycumarin-4-essigsäure*, $C_{12}H_{10}O_5$, die auch aus Resorcinmonomethyläther u. A tondicarbonsäure entsteht, farblose Prismen, F. 187° unter Zerfall in CO_2 u *7-Methoxy-4-methylcumarin*, Nadeln aus A., F. 159°. — *Äthylester*, $C_{14}H_{14}O_5$, N deln, F. 105°. — *3,6,8-Trichlor-7-oxycumarin-4-essigsäure*, $C_{11}H_5O_5Cl_3$ (VI.), 7-Oxycumarin-4-essigsäure in Eg. beim Einleiten von Cl bei 100°, Krystalle Eg., F. 246° unter Zerfall in CO_2 und *3,6,8-Trichlor-7-oxy-4-methylcumarin*, Taf aus Eg., F. 266—267°. — *4,6-Dichlor-5-oxy-1-carboxycumaron-2-essigsäure* (VII.), 3,6,8-Trichlor-7-oxycumarin-4-essigsäure bei 4-stünd. Kochen mit 20%iger alk KOH, Nadeln aus verd. A., F. 256—257° (Zers.), ll. in W.

6-Oxycumarin-4-essigsäureäthylester, $C_{13}H_{12}O_5$, aus Hydrochinon und Acetondicarbonsäureäthylester in Ggw. von H_2SO_4 bei mehrtägigem Stehen in der Wärme, Nadeln aus verd. A., F. 174—176°; die gelbe Lsg. in Alkali wird beim Kochen fast farblos. — *8-Oxycumarin-4-essigsäure*, $C_{11}H_8O_5$, aus Brenzcatechin u. Acetondicarbonsäure in geringer Menge, Nadeln aus A., F. 228—230° (Zers.) nach dem Erweichen bei 210°. — *7-Methylcumarin-4-essigsäure*, aus m-Kresol; *Anilid*, $C_{18}H_{15}O_3N$, Nadeln aus Eg., F. 250°. — *3,6-Dichlor-7-methylcumarin-4-essigsäure*, $C_{12}H_8O_4Cl_2$, aus 7-Methylcumarin-4-essigsäure in Eg. und Cl, farblose Tafeln aus A., F. 231 bis 232° unter Zerfall in CO_2 und *3,6-Dichlor-4,7-dimethylcumarin*, Nadeln, F. 214°, das auch aus Chlorkresol und α-Chloracetessigester entsteht. — *6-Methylcumarin-4-essigsäure*, $C_{12}H_{10}O_4$, aus p-Kresol, Nadeln aus A., F. 181°; geht oberhalb F. in *4,6-Dimethylcumarin* über. — *Äthylester*, $C_{14}H_{14}O_4$, Nadeln, F. 131°. — *Anilid*, $C_{18}H_{15}O_3N$, Krystallpulver aus Eg., F. 242—243°, wl. in A., Bzl.

3-Chlor-6-methylcumarin-4-essigsäure, Nadeln aus Chlf., F. 163—164° unter Zerfall in CO_2 und 3-Chlor-4,6-dimethylcumarin (s. unten); liefert beim Kochen mit alkoh. KOH *1-Carboxy-4-methylcumaron-2-essigsäure*, farblose Nadeln aus verd. HCl, F. 244°, ll. in W.; $Ag_2 \cdot C_{12}H_8O_5$. — *8-Methylcumarin-4-essigsäure*, $C_{12}H_{10}O_4$, aus dem Äthylester, Nadeln, F. 184° unter Zerfall in CO_2 und *4,8-Dimethylcumarin*, $C_{11}H_{10}O_2$, Nadeln aus A., F. 118°. — *Äthylester*, $C_{14}H_{14}O_4$, aus o-Kresol und Acetondicarbonsäure in alkoh. H_2SO_4 bei 2—3tägigem Stehen in der Wärme, Nadeln, F. 114°. — *5-Oxy-7-methylcumarin-4-essigsäure*, $C_{12}H_{10}O_5$, aus Orcin, fast farblose Nadeln aus A., F. 260—265°, wl. in Eg.; bei mehrstündigem Erhitzen auf 150—160° entsteht das *Anhydrid*, $C_{12}H_8O_4$ (VIII.), das sich nur langsam in sd. wss. NaOH auflöst, worauf beim Ansäuern die Cumarinessigsäure erhalten wird. — *β-2,6-Dioxy-p-tolylglutaconsäure*, aus 5-Oxy-7-methylcumarin-4-essigsäure beim Kochen der gelben alkal. Lsg. bis zum Entfärben; $Ag_2 \cdot C_{12}H_{10}O_6$. — *Äthylester*, gelbliche Nadeln, F. 217°; die tiefgelbe alkal. Lsg. entfärbt sich bald, worauf das Na-Salz, $Na \cdot C_{14}H_{13}O_5$, krystallisiert. — *5-Methoxy-7-methylcumarin-4-essigsäuremethylester*, $C_{14}H_{14}O_5$, aus der 5-Oxysäure, Methylsulfat und Alkali, Prismen aus Eg., F. 133°; nebenher entsteht *5-Methoxy-7-methylcumarin-4-essigsäure*, $C_{13}H_{12}O_5$, farblose Nadeln, F. 205° unter Zerfall in CO_2 und *5-Methoxy-4,7-dimethylcumarin*, F. 144°. — *5-Acetoxy-7-methylcumarin-4-essigsäureäthylester*, $C_{16}H_{16}O_6$, farblose Nadeln, F. 139°. — *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{18}O_6$, farblose Tafeln aus Eg., F. 165°. — Alkal. $KMnO_4$ oxydiert 5-Oxy-7-methylcumarin-4-essigsäure zu *p-Orsellinsäure*.

6,7-Dimethylcumarin-4-essigsäure, $C_{13}H_{12}O_4$, aus o-4-Xylenol und Acetondicarbonsäure, ist frisch gefällt ein farbloses Pulver, F. 213—214°; es bildet Nadeln aus A., F. 198° unter Zerfall im CO_2 und *4,6,7-Trimethylcumarin;* wird aus der gekochten alkal. Lsg. durch SS. wieder abgeschieden. — *Äthylester*, $C_{15}H_{16}O_4$, weiße Nadeln, F. 145°. — *Anilid*, $C_{19}H_{17}O_3N$, Nadeln aus Eg., F. 259—260° (Zers.). — *2-Thio-6,7-dimethylcumarin-4-essigsäureäthylester*, $C_{15}H_{16}O_3S$, rotgelbe Nadeln aus Eg., F. 156°. — *8-Nitro-6,7-dimethylcumarin-4-essigsäure*, $C_{13}H_{11}O_6N$, gelbliche Nadeln, F. 189—190°. — *3-Chlor-6,7-dimethylcumarin-4-essigsäure*, $C_{13}H_{11}O_4Cl$, Tafeln, F. 194—196° unter Zerfall in CO_2 und *3-Chlor-4,6,7-trimethylcumarin*, F. 170°. — *7,8-Dioxycumarin-4-essigsäure*, $C_{11}H_8O_6$, aus Pyrogallol und Acetondicarbonsäure, Nadeln aus W., F. 214—215° unter Zerfall in CO_2 und *β-Methyldaphnetin*, Prismen aus A., F. 232—233°; die rotgelbe, alkal. Lsg. wird beim Kochen grün, worauf die Cumarinessigsäure unverändert wieder gefällt wird; $FeCl_3$ erzeugt eine starke grüne Färbung; reduziert w. ammoniakal. Ag-Lsg. — *Äthylester*, $C_{13}H_{12}O_6$, Nadeln, F. 191°. *Dibenzoylderivat*, Warzen aus Bzl., F. 128°. — *Anilid*, $C_{17}H_{13}O_5N$, fast farbl. Krystalle, F. 270—272° (Zers.). — *7,8-Diketocumarin-4-essigsäureäthylester* (IX.), aus 4 g 7,8-Dioxycumarin-4-essigsäureester in 30 ccm Aceton bei kurzem Kochen mit 15 g PbO_2, karminrote Schuppen aus Bzl. + PAe., F. 170—175° (Zers.); redu-

ziert ammoniakal. Ag-Lsg.; aus der braunen Lsg. in H_2SO_4 fällt W. 7,8-Diox-cumarin-4-essigsäure — *7,8-Dimethoxycumarin-4-essigsäuremethylester*, $C_{14}H_{14}O$, Nadeln aus A., F. 139°; beim Kochen mit Alkali entsteht *7,8-Dimethoxycumarin-4-essigsäure*, $C_{13}H_{12}O_6$, Krystallpulver aus A., F. 179°.

6,7-Dioxycumarin-4-essigsäure, $C_{11}H_8O_6$, aus Oxyhydrochinon u. Acetondicarbonsäure, Prismen aus Eg., F. 214° unter Zerfall in CO_2 und *4-Methyläsculetin*, F. 2[illegible] bis 265°; die gelbe, alkal. Lsg. fluoresciert beim Verdünnen stark blau. — *Äthylest[illegible]* $C_{13}H_{12}O_6$, Nadeln aus Aceton, F. 214°; $FeCl_3$ erzeugt eine grüne Färbung. — *5,7-D[illegible] oxycumarin-4-essigsäure*, $C_{11}H_8O_6$, aus Phloroglucin u. Acetondicarbonsäure, Krystal[illegible] mit $1H_2O$ aus A., F. 204—205°; bei 140—150° entsteht das *Anhydrid*, $C_{11}H_6O_5$. — *6-Chlorcumarin-4-essigsäureäthylester*, $C_{13}H_{11}O_4Cl$, aus p-Chlorphenol, Nadeln, F. 16[illegible] gibt bei der Hydrolyse *6-Chlorcumarin-4-essigsäure*, farblose Nadeln, F. 182° unt[illegible] Zerfall in CO_2 und *6-Chlor-4-methylcumarin*, F. 185°. — *6-Chlor-7-methylcumari[illegible] 4-essigsäure*, $C_{13}H_9O_4Cl$, aus 6-Chlor-m-kresol und Acetondicarbonsäure, Schupp[illegible] aus verd. A., F. 206° unter Zerfall in CO_2 und *6-Chlor-4,7-dimethylcumarin*, Nade[illegible] aus Essigester, F. 213°, das auch aus 6-Chlor-m-kresol und Acetessigester entstel[illegible] — *Äthylester*, $C_{14}H_{13}O_4Cl$, Nadeln, F. 184°. — *7-Dimethylaminocumarin-4-essigsäur[illegible] äthylester*, $C_{15}H_{17}O_4N$, aus 7 g Acetondicarbonsäureester, 5 g m-Dimethylaminophen[illegible] 6 g $ZnCl_2$ und 20 ccm A. bei 12-stdg. Erhitzen, farblose Prismen aus A., F. 13[illegible] sll. in Bzl., Ä., Chlf.; die starke blauviolette Fluorescenz der alkoh. Lsg. wird dur[illegible] verd. Mineralsäuren aufgehoben; bei vorsichtiger alkal. Hydrolyse entsteht *7-D[illegible] methylaminocumarin-4-essigsäure*, $C_{13}H_{13}O_4N$, gelbe Nadeln, F. 168° unter Zerfall [illegible] CO_2 und *7-Dimethylamino-4-methylcumarin*, F. 145°; die S. enthält wahrscheinlic[illegible] Krystallwasser, sie wird bei 100° fast farblos; fast unl. in Bzl., PAe.; die Lsgg. [illegible] A., Aceton fluorescieren stark; l. in verd. Mineralsäuren und Alkalien.

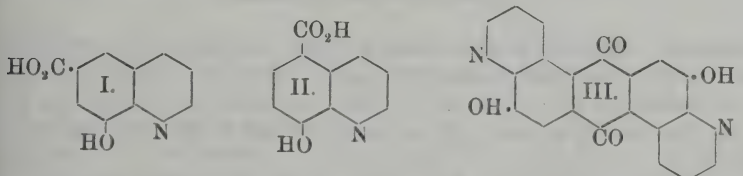
6-Methylcumarin-4-carbonsäureäthylester, aus p-Kresol u. Oxalessigester, farb[illegible] lose Nadeln aus Eg., F. 155—157°, liefert bei alkal. Hydrolyse die *Säure*, $C_{11}H_8O$ F. 208—210° nach vorherigem Aufschäumen. — *6-Chlorcumarin-4-carbonsäureäthy[illegible] ester*, $C_{12}H_9O_4Cl$, aus p-Chlorphenol und Oxalessigester bei 0°, hellgelbe Nadeln m[illegible] $^1/_2H_2O$ aus verd. A., F. 96—97°; *Säure*, $C_{10}H_5O_4Cl$, gelbliche Nadeln, F. 224°. — *6-Chlor-7-methylcumarin-4-carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{11}O_4Cl$, aus 6-Chlor-m-kresol [illegible] Oxalessigester unterhalb 5°, goldgelbe Nadeln aus A., F. 117°; *Säure*, $C_{11}H_7O_4C$ Krystallpulver aus A., F. 246°. — *7-Methylcumarin-4-carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{12}O$ aus m-Kresol und Oxalessigester in geringer Ausbeute, gelbliche Nadeln, F. 94 b[illegible] 96°; *Säure*, $C_{11}H_8O_4$, F. 200°. — *4,3-β-Naphthapyron-4-carbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{12}O$ aus β-Naphthol u. Oxalessigester, farblose Prismen aus Eg., F. 138°; *Säure*, F. 256 Ag·$C_{14}H_7O_4$, weiß.

α-Chloracetessigsäureäthylester, aus 50 g Acetessigester und 55 g Sulfurylchlori bei 0° und kurzem Erwärmen, Kp_{30} 105—110°. — *3-Chlor-4,6-dimethylcumarin* $C_{11}H_9O_2Cl$, aus 5 g p-Kresol und 8 g α-Chloracetessigester in wenig Ä. beim Ein tragen in H_2SO_4 von 0° und längerem Stehen, farblose Nadeln aus Eg., F. 160° beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht *2,4-Dimethylcumarilsäure*, F. 224°. — *3-Chlor-4,7-dimethylcumarin*, $C_{11}H_9O_2Cl$, aus m-Kresol u. α-Chloracetessigester, Nadeln au[illegible] A., F. 135°; beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht *2,5-Dimethylcumarilsäure*. — *3-Chlor-4,6,7-trimethylcumarin*, $C_{12}H_{11}O_2Cl$, aus o-4-Xylenol u. α-Chloracetessigeste[illegible] Nadeln aus A., F. 170°; gibt beim Kochen mit alkoh. KOH *2,4,5-Trimethylcumari[illegible] säure*, Nadeln aus Essigester, F. 249—250° (Zers.), Ag·$C_{12}H_{11}O_3$, die beim Desti[illegible] lieren mit Kalk *2.4,5-Trimethylcumaron*, F. 41°, liefert. — *3-Chlor-5,7-dioxy-4-methy[illegible] cumarin*, $C_{10}H_7O_4Cl$, aus Phloroglucin und α-Chloracetessigester, gelbe Nadeln au[illegible] Eg., F. 306—308° (Zers.); die alkal. Lsg. ist stark gelb. — *Dimethyläther*, $C_{12}H_{11}O_4C$ farblose Nadeln aus A., F. 170°. — *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{11}O_6Cl$, Nadeln, F. 154°. — *Dibenzoylderivat*, $C_{24}H_{15}O_6Cl$, Tafeln aus Pyridin, F. 187°. — *3-Chlor-6,7-dioxy-4-methy[illegible]*

umarin, $C_{10}H_7O_4Cl$, aus Oxyhydrochinon, farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 259°; e tiefgelbe Lsg. in wss. NaOH fluoresciert nach dem Verdünnen bläulich; beim ochen der alkal. Lsg. erfolgt Zers. — *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{11}O_6Cl$, Nadeln aus hlf., F. 172°. — *Dibenzoylderivat*, $C_{24}H_{15}O_6Cl$, Nadeln, F. 193°. — *3-Chlor-4-methyl-2-α-naphthapyron*, $C_{14}H_9O_2Cl$, aus α-Naphthol und α-Chloracetessigester, Nadeln is Eg., F. 225—227°; beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht *2-Methyl-α-naphtha-ran-1-carbonsäure*.

3-Chlor-7-methylcumarin-4-carbonsäureäthylester, $C_{13}H_{11}O_4Cl$, aus m-Kresol und loroxalessigester in wenig Ä. beim Eintropfen in H_2SO_4 und längerem Stehen i 0°, farblose Nadeln aus Eg., F. 154°, liefert beim Kochen mit alkoh. KOH *Methylcumaron-1,2-dicarbonsäure*, Krystallpulver aus verd. A., F. 218—221° nach rherigem Sintern; $Ag_2 \cdot C_{11}H_6O_5$, weiß. — *3-Chlor-6,7-dimethylcumarin-4-carbon-ureäthylester*, $C_{14}H_{13}O_4Cl$, aus 6 g o-4-Xylenol und 11 g Chloroxalessigester in Ä. d H_2SO_4, weiße Nadeln aus A., F 177°; sd. alkoh. KOH erzeugt *4,5-Dimethyl-maron-1,2-dicarbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_6$, Nadeln aus Eg., F. 321—324°, swl. in A., l. in W., $Ag_2 \cdot C_{12}H_8O_5$, die beim Destillieren mit Kalk wahrscheinlich *4,5-Dimethyl-maron* liefert. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1606—51. Nov. [20/8.] 1915. uth Kensington. Imperial College of Science.) FRANZ.

St. von Niementowski und **Ed. Sucharda**, *Über 8-Oxychinolincarbonsäuren d ihre Derivate. Dioxyanthrachinon-3,7-dichinolin.* Die Vff. haben aus dem Oxy-p-aminobenzoesäuremethylester (Orthoform) die *8-Oxychinolin-6-carbonsäure* d aus dem p-Oxy-m-aminobenzoesäuremethylester (Orthoform neu) die *8-Oxy-nolin-5-carbonsäure* dargestellt. Letztere ist mit der S. identisch, die LIPPMANN FLEISSNER (Monatshefte f. Chemie **8**. 311; C. **87** 1147) beim Kochen von 8 Oxy-inolin mit CCl_4 u. alkoh. KOH erhielten. Die beiden SS. wurden auf die Fähig-l t geprüft, unter Wasseraustritt Dioxyanthrachinondichinoline zu bilden. Nur die Oxychinolin-6-carbonsäure reagiert in diesem Sinne, wobei höchstwahrscheinlich n den drei theoretisch möglichen Isomeren der Körper von angulärem Bau, das *3,7-Dioxyanthrachinon-3,7-dichinolin* (III), als Hauptprod. entsteht. Die 8-Oxy-nolin-5-carbonsäure verträgt nicht die hohen, für diese Kondensationen notwen-en Tempp.; sie spaltet CO_2 ab, und man findet in diesen Reaktionsprodd. Sulfo-ren des 8-Oxychinolins.



8-Oxychinolin-5-carbonsäure (II.). Beim Erhitzen von „Orthoform neu" mit A ensäure, Glycerin u. konz. H_2SO_4 auf 140—150° oder beim Kochen von o-Oxy-e nolin mit CCl_4 und alkoh. KOH. Gelbliches Krystallpulver aus Eg., F. 301°; u in Bzl., swl. in W. und Ä., wl. in A. und Eg. Aus 1 l in der Siedehitze ge-si igter Eg.-Lsg. krystallisieren beim Erkalten ca. 3 g S. Geht beim Erhitzen über d F., sowie bei längerem Kochen in wss., alkal. oder saurer Lsg. in 8-Oxychinolin ü r. Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ grün. Wird durch sd., verd. HNO_3 oxy-d t, durch konz. HNO_3 bei gewöhnlicher Temp nitriert. Liefert bei der Oxy-d on mit $KMnO_4$ in alkal Lsg. Chinolinsäure. — $C_{10}H_7O_3N,HCl + H_2O$. Nadeln, F 60° (Zers.). — $(C_{10}H_7O_3N)_2H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver, F. 240°, wl. in V. — $Ba \cdot C_{10}H_7O_3N + 2H_2O$. Nadeln. — *Äthylester*, $C_9H_6ON \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus d S., A. und konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Nadeln aus Bzl., F. 125°; sll.

in A., Bzl., weniger l. in Ä., sll. in SS., weniger l. in NH_3. — Beim Erhitzen d 8-Oxychinolin-5-carbonsäure mit konz. H_2SO_4 auf 150° entsteht eine *8-Oxychinoli sulfosäure*, $NC_9H_4(OH)\cdot SO_3H$, die aus W. in wasserhaltigen Nadeln krystallisie bei 295—300° schm. und vielleicht mit der 8-Oxychinolin-5-sulfosäure identisch i Aus den Mutterlaugen der Sulfosäure scheidet sich nach einigen Wochen ei weitere Verb. aus, die nach dem Umkrystallisieren aus W. bei 272—278° schmil aber nicht näher untersucht worden ist. — *8-Oxychinolin-6-carbonsäure* (I.). A „Orthoform", Arsensäure, Glycerin und konz. H_2SO_4 bei 155—160°. Krystalle a Eg., F. 284°; wl. in Eg. u. A., swl. in W. u. Ä., unl. in Bzl., l. in Alkalien u SS. Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ grün. Siedende, verd. HNO_3 wirkt ox dierend; konz. HNO_3 gibt ein Mono- und Dinitroderivat. Läßt sich sublimieren über KOH unzers. destillieren. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Chinolinsäu — $C_{10}H_7O_3N,HCl$. Gelbbronzefarbene, metallisch glänzende Krystalle, F. 312°; in W. — $(C_{10}H_7O_3N)_2,H_2SO_4 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver, F. 307°. — $(C_{10}H_7O_3N$ $H_3PO_4 + {}^1/_2H_2O$. Graugelbes Krystallpulver, F. 285°. — $NH_4\cdot C_{10}H_6O_3N$. In W ll., zerfällt bei gewöhnlicher Temp. langsam in seine Komponenten, momentan b 120°. — $Ag\cdot C_{10}H_6O_3N + C_{10}H_7O_3N$. Hellgrauer Nd. — $Ag\cdot C_{10}H_6O_3N$. Graugelb Krystallpulver. — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2$. Grauer, krystallinischer Nd. — *Äthylest* $C_9H_6ON\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln aus Bzl., F. 147°; sll. in A. und Bzl., weniger l. Alkalien; sublimiert in Blättchen. — *2,6-Dioxyanthrachinon-3,7-dichinolin* (II Beim Erhitzen von 8-Oxychinolin-6-carbonsäure mit konz. H_2SO_4 u. P_2O_5 auf 24 Gelbe Nadeln aus Eg., F. 386° (Zers.), unl. in W. und A., sonst meist swl., etw leichter l. in Eg. und Chinolin; 1 l Eg. lösen in der Siedehitze 0,55 g Substanz; in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Ist in sd. verd. SS. wl., scheidet sich aus solch Lsgg. beim Erkalten als freie Base aus. Aus 60%ig. H_2SO_4 krystallisiert das Sulf das durch W. hydrolysiert wird. Ist in Alkalien und NH_3 swl.; färbt sich solchen Suspensionen rot. Wird in alkal. Lsg. durch Hydrosulfit zu dem en sprechenden Oxyanthranolderivat reduziert, das mit violetter Farbe in Lsg. ge u. durch den Luftsauerstoff wieder zum Chinon oxydiert wird. (Ber. Dtsch. Che Ges. **49**. 12—24. 8/1. 1916. [28/10. 1915.] Lwów. Techn. Hochschule. Lab. f. allge Chem.)

SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

Stellwaag, *Über die Beziehungen des Lebens zum Licht.* Eine Kritik der A sichten von SCHANZ (Münch. med. Wchschr. **62**. 1315; C. **1915**. II. 1084 u Biochem. Ztschr. **71**. 406; C. **1915**. II. 1149) bzgl. der Bedeutung der Pflanze farben als Photokatalysatoren. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1642—43. 30/11. 19 Erlangen.)

BORINSKI.

José Ma. de Corral, *Über die elektrometrische Bestimmung der wahren Reakti des Blutes.* Angaben und Erörterungen über die vom Vf. eingehaltene Versuch anordnung. Obwohl in manchen Einzelheiten nicht so exakt, wie die von HASSE BALCH und MICHAELIS, liefert sie doch Ergebnisse, die mit denen der genannt gut übereinstimmen. So ergaben sich z. B. nur innerhalb der Versuchsfehler liegen Abweichungen bei Arbeitstempp. zwischen 14 und 20°. Als allgemeines Ergeb der Messungen am Blute von Ochsen, Kälbern u. Menschen wurde gefunden, d individuelle Unterschiede der H-Ionenkonz. innerhalb derselben Spezies der G nauigkeitsgrenze der Methode so nahe kommen, daß ihr Vorhandensein nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann. — Sowohl bei verdünntem, wie unverdünnt Blut und bei Serum wurde Sinken des Potentials bei jeder Erneuerung der festgestellt, ähnlich wie dies HASSELBALCH (Biochem. Ztschr. **49**. 451; C. **1913**.

728) für Meerwasser gefunden hat. (Biochem. Ztschr. **72**. 1—25. 1/12. [12/8.] 1915. alladolid. Inst. f. allgem. Pathologie d. Univ.) SPIEGEL.

Ivar Bang, *Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes.* I. Mitteilung. ie FOLINsche Methode erfordert Blutmengen, die bei Serienunterss. nicht häufig enug entnommen werden können. Vf. hat deshalb Mikromethoden zur Best. des esamten Rest-N und des Harnstoff-N ausgearbeitet, die in einem kürzlich erschienen Buche (Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile. BERGMANNS erlag, Wiesbaden 1915) beschrieben sind. Mit Hilfe dieser Methoden hat er die lgenden Fragen bearbeitet: 1. Der n. Gehalt und die physiologische Variationseite des Blutes an Aminosäuren und Harnstoff bei Menschen u. den wichtigeren austieren. — 2. Die Verteilung dieser Stoffe zwischen Plasma u. Blutkörpern. — Das Verhalten der Extraktivstoffe bei Menschen u. Tieren unter physiologischen edingungen, wie Ernährung u. Hunger. — 4. Das Verhalten derselben nach einitiger Einführung per os von Aminosäuren und Harnstoff. — 5. Das Verhalten s Rest-N unter pathologischen, experimentellen und klinischen Verhältnissen, wie ephritis und Leberkrankheiten. — Die beiden ersten Punkte werden in der vorgenden Mitteilung behandelt, die übrigen in den folgenden.

Beim Menschen beträgt der gesamte Rest-N durchschnittlich 25 mg auf 100 g ut mit einer Variationsbreite von 19—36 mg, der Harnstoff-N durchschnittlich mg (6—20 mg) und der Aminosäure-N 12 mg (3—22 mg). Diese Werte, die nur r den nüchternen Zustand gelten, sind unabhängig von dem Alter der Versuchsrsonen. Ungefähr die gleichen Werte gelten für das Rind u. anscheinend auch r Pferd, Schaf und Schwein. Beim Kaninchen sind dagegen sämtliche Werte her, durchschnittlich für gesamten Rest-N 33 (24—47) mg, Harnstoff-N 16 (8 bis) mg, Aminosäure-N 17 (12—20) mg. Auch bei der Katze scheint der Wert für mino-N höher als beim Menschen zu liegen, hier und beim Hunde auch der rnstoff-N.

Im Serum und Plasma war der gesamte Rest-N in den meisten Verss., immer im Menschen, gleich hoch, sonst im Plasma meist höher, Harnstoff-N fast immer ich hoch, so daß der Aminosäure-N häufig im Plasma, u. zwar zuweilen erheblich, her ist; beim Menschen zeigte sich auch dieser stets gleichmäßig verteilt. (Biochem. Ztschr. **72**. 104—18. 1/12. [16/9.] 1915. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Ivar Bang, *Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes.* II. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Beim hungernden Kaninchen steigt der Rest-N, und zwar ausschließlich Harnstoff-N, stark an, während der Aminosäure-N konstant bleibt. Die Steigerung bleibt bei Zufuhr von W. aus.

Einnahme einer bedeutenden Fleischmenge führt bei Hund und Mensch zu beträchtlicher Steigerung des Rest-N, und zwar ausschließlich des Harnstoff-N, während Aminosäure-N unverändert bleibt oder sinkt. Bei gewöhnlicher gemischter Kost bleiben beim Menschen die n. Werte unverändert. — Bei Kaninchen ergab sich Eiweißfütterung keine merkliche Steigerung des Rest-N, während nach Glykokoll Vermehrung des Aminosäure-N eintrat. (Biochem. Ztschr. **72**. 119—28. 1/12. [19/9.] 1915. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Ivar Bang, *Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes.* III. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Sowohl Glykokoll, als Alanin bewirken, wenn die gegebene Menge als Eiweiß und Aminosäure etwa gleich groß ist, am Kaninchen eine deutliche Steigerung des Aminosäure-N im Blute. Sie ist schon 1 Stde. nach der Zufuhr zu beobachten und dauert mehrere Stunden, obwohl ein großer Teil durch die Nieren ausgeschieden wird. Bei Hungerkaninchen ist die Steigerung bedeutend

höher. Beim Hund ist die Steigerung des Aminosäure-N im Blute geringer, d des Harnstoff-N im Harne größer. Der Mensch scheint, soweit der eine vorliegen Vers. Schlüsse zuläßt, dem Pflanzenfresser hierin näher zu stehen. (Biochem. Ztscl. **72**. 129—38. 1/12. [16/9.] 1915. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Ivar Bang, *Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes.* IV. Mitteilur. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden Verss. bei Zufuhr von Harnstoff angestellt. Dat zeigte sich, daß dieser, besonders an Hungerkaninchen, aber auch bei gut ernährte per os bisweilen recht giftig wirkte. Schon wenige Minuten nach der Zufuhr d Harnstoffs ist dieser im Blute deutlich vermehrt; die Vermehrung nimmt ras und regelmäßig zu, um nach etwa 1 Stde. ihr Maximum zu erreichen; zwisch hungernden und gut ernährten Tieren bestehen nur geringe Unterschiede in d absol. Werten. Bei intravenöser oder intraperitonealer Zufuhr ist die Steigeru des Harnstoffs im Blute noch schneller und bedeutender, ohne daß, abgesehen v Hämoglobinurie, Vergiftungserscheinungen auftraten. Ein großer Teil des Har stoffs verschwindet momentan aus dem Blute, nur zum kleineren Teil durch d Nieren, hauptsächlich durch Aufnahme seitens der Gewebe. Diese nehmen me davon auf, als einfacher Verteilung zwischen ihnen und dem Blute entspric Eine gewisse Hypercarbamidämie bleibt noch nach Stunden zurück, ein Zeich daß die Ausscheidung von Harnstoff durch die Niere eine Sekretion und nic einfache Filtration ist.

Das Vergiftungsbild nach innerlicher Harnstoffzufuhr ähnelt dem der Urän u. der NH_3-Vergiftung. Es ließen sich im Blute NH_3-Konzentrationen nachweis die auch bei Einführung in Form von NH_4-Acetat oder -Carbonat den Tod herb zuführen vermochten. (Biochem. Ztschr. **72**. 139—45. 1/12. [16/9.] 1915. Lur. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Ivar Bang, *Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes. V. Mitteilun.* (Vgl. vorst. Ref.) Akute Nephritis wurde durch $HgCl_2$, K_2CrO_4 und Seignettes erzeugt. In allen Fällen fand sich, wie erwartet wurde, Retention von Harnst im Blute, deren Grad und Dauer in erheblichem Grade vom Ernährungszustan abhängt. Sie ist unabhängig von der Albuminurie. Die Einzelheiten der Be achtungen, die im Original nachgelesen werden müssen, geben Anlaß zu mancher neuen Fragestellungen; u. a. wird die Ansicht, daß bei bestehender Nephritis e eiweißhaltige Nahrung eingeschränkt werden muß, sehr in Frage gestellt, da b $HgCl_2$-Nephritis reichliche Ernährung, auch abgesehen vom Wassergehalt, heilend Einfluß hat. — Das Verhalten des Blutes bei Leberinsuffizienz wurde an mit vergifteten Kaninchen geprüft. Sobald die Giftwrkg. eintrat, fand sich auch l trächtliche Steigerung des Aminosäure-N im Blute, die sich in einem Falle au bei fehlender Nahrungsaufnahme weiter entwickelte, wahrscheinlich wenigste teilweise infolge Leberautolyse; hier trat schließlich Tod unter den typischen l scheinungen der Urämie bei einem NH_3-Gehalt von 3,6 mg in 100 g Blut e (Biochem. Ztschr. **72**. 146—68. 1/12. [16/9.] 1915. Lund. Med.-chem. Inst. d. Uni) SPIEGEL.

Adolf Oswald, *Notiz zur Krystallisation von Serumalbumin vom Mensch* Von einem aus Ascitesfl. herrührenden Serumalbuminpräparate, das ca. 8 Jah unter Ammoniumsulfatlsg. aufbewahrt worden war, wurde nach Umfällung mens liches Serumalbumin in Form glänzender Kügelchen, die unter dem Mikroskop typischen Formen der Globuliten zeigten, erhalten. Krystallisation in Nadeln gela nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 102—3. 19/10. [8/8.] 1915. Zürich.) PFLÜCKE

F. Röhmann, *Weitere Beobachtungen über die Wirkungen des Blutserums nc intravenöser Einspritzung von Rohrzucker.* Die Verss., über deren auffälliges l

gebnis früher mit T. KUMAGAI (Biochem. Ztschr. **61**. 464; C. **1914**. I. 2061) berichtet wurde, wurden zur Nachprüfung der Angaben und zur Klärung der aufgeworfenen Fragen nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

I. Zur Kenntnis der Bedingungen, unter denen das Blutserum nach der intravenösen Zuckereinspritzung die Fähigkeit erhält, Rohrzucker zu spalten u. Milchzucker zu bilden. Nach so kleinen Rohrzuckermengen, wie ABDERHALDEN u. KAPFBERGER (Ztschr. f. physiol. Ch. **69**. 25; C. **1910**. II. 1828) benutzt hatten, war in den Verss. von KUMAGAI niemals das Auftreten von *Invertin* im Blute beobachtet worden; aber auch die von diesem verwendeten größeren Mengen haben die Wrkg. nicht so konstant, wie man nach seinen Angaben annehmen mußte. Von 4 Hunden, mit denen Vf. experimentierte, zeigte einer überhaupt kein Invertin, einer nur vorübergehend, die beiden anderen nur zeitweise nach wiederholter Behandlung. Ferner war dann meist nur Invertin vorhanden, *Amylase* gelegentlich u. nur wenig vermehrt; Umwandlung von *Lävulose* u. *Dextrose*, sowie B. von *Milchzucker* wurden bei diesen Hunden nicht oder nicht mit Sicherheit gefunden. Die Unsicherheit, die in den Verss. von ABDERHALDEN u. seinen Mitarbeitern bestand, ist hierdurch nicht behoben. In Verss. an Kaninchen wurden bei einer Gruppe die Ergebnisse KUMAGAIs voll, in einer anderen bezgl. V. von Invertin, teilweise mit Vermehrung der Amylase, bestätigt, während in einer dritten auch kein Invertin nachzuweisen war. Etwas sicheres über die Bedingungen läßt sich auch nach diesen Verss. nicht sagen.

II. Über die Bildung von d-Galaktose und Lactose aus Rohrzucker, d-Glucose und d-Fructose durch die „Stereokinasen" des Rohrzuckerserums. Zur Charakteristik der entstehenden Prodd. erwies sich neben Prüfung und Best. des Reduktions- und Drehungsvermögens die Prüfung der Löslichkeit und Krystallform der Phenylosazone als wichtigstes Hilfsmittel. *Lactosazon* und *Maltosazon* geben bei Umkrystallisieren aus h. W. etwas andere Bilder als bei direkter Abscheidung; jenes bildet dann Kugeln, die aus langen, feinen, gebogenen Nadeln bestehen, dieses dünne, gelbe, zuweilen zu Sternen angeordnete Plättchen. Besondere Formen treten bei Gemischen von Lactose und *Galaktose* auf. Die letzte, besonders gut nachweisbar durch „v. BRAUNS Reagens", Diphenylmethandimethyldihydrazin, wurde als Zwischenprod. bei der B. von Lactose durch das Serum nachgewiesen. Für die B. von Lävulose aus Dextrose wird ein Protokoll von KUMAGAI mitgeteilt. — Für die Fermente, die den Aufbau von Zuckern dadurch ändern, daß bei erhaltenem C-Gerüst eine teilweise Umlagerung von H, OH, bezw. $\rangle\!=$ innerhalb des Moleküls stattfindet, schlägt Vf. den Namen „*Stereokinasen*" vor. Die besondere Wrkg. wäre durch die Bezeichnung des Ausgangs- und Endkörpers anzudeuten, z. B. als d-Fructo-d-galaktokinase das Ferment zu bezeichnen, durch das d-Fructose in d-Galaktose übergeführt wird. Solche Stereokinasen dürften auch in der Eiweißchemie, beispielsweise bei „Aktivierung" von Fermenten, eine Rolle spielen. Außer der hier wirksamen Stereokinase muß nun in dem Rohrzuckerserum noch ein Ferment vorhanden sein, das d-Galaktose und d-Glucose zur Lactose kuppelt, und das nach dem Vorgange von EULER als „Galaktosidoglucese" oder „*Lactese*" zu bezeichnen ist.

III. Über das Vorkommen von Galaktose und Lactose im Harn nach Einspritzung von Rohrzucker und Lävulose in die Vene. In den Fällen, wo nach der intravenösen Rohrzuckereinspritzung Invertin und Stereokinasen im Blute erschienen, wurden im Harn neben Rohrzucker und Lävulose Galaktose und Lactose nachgewiesen. In gewissen Fällen scheint diese Umwandlung im Körper sich einzutreten, ohne daß die betreffenden Fermente im Blute nachweisbar sind. Eine ähnliche Beobachtung wurde nach intravenöser Injektion von Lävulose gemacht.

IV. Übertragung eines Rohrzuckerserums (Rohrzuckerimmunserums) auf nicht mit Rohrzucker vorbehandelte Tiere. Bzgl. der passiven Immunisierung (vgl. KUMAGAI, Biochem. Ztschr. **57**. 380; C. **1914**. I. 161) ergaben die neuen Verss. folgende Möglichkeiten: 1. Das fermenthaltige Serum behält nach der Übertragung zunächst annähernd gleiche Stärke. Diese nimmt dann in dem Tiere, auf das die Übertragung stattfand, allmählich mehr oder weniger schnell ab. — 2. Bei der Übertragung erfolgt eine „Aktivierung", d. h., die Fermente, die im übertragenen Serum nicht enthalten zu sein scheinen, werden nach der Übertragung auf ein nicht mit Rohrzucker vorbehandeltes Tier der gleichen oder einer anderen Art wirksam. — 3. Unwirksame Sera von mit Rohrzucker vorbehandelten Tieren werden bei der Übertragung nicht wirksam.

V. Umwandlung von Traubenzucker in Milchzucker bei einem Hunde nach der Exstirpation des Pankreas und nachfolgender Injektion eines aktiven Rohrzuckerserums. Diese Beobachtung bei einem noch von **Kumagai** ausgeführten Vers. erklärt sich durch die Erscheinungen der passiven Immunisierung. Eine Wiederholung war aus Mangel an geeignetem Material bisher nicht möglich. Die Hunde, deren Serum keine Stereokinasen enthielt schieden nach oder während parenteraler Zufuhr von Rohrzucker unter der Einw von Phlorrhizin keinen Milchzucker aus.

In den Schlußfolgerungen verteidigt Vf. zunächst den schon früher ge gebenen Hinweis auf den Zusammenhang dieser Beobachtungen mit den Erschei nungen, die der Immunität zugrunde liegen, gegen ABDERHALDEN. Was die B der beobachteten Fermente anlangt, so hält er es nicht für wahrscheinlich, da der Organismus erst durch die parenterale Zufuhr von Rohrzucker die Fähigkei zu ihrer B. erlangt. Die Invertase dürfte, wie schon WEINLAND annahm, au den Zellen des Dünndarms stammen. Bei der weiten Verbreitung der Amylas im Organismus ist es verständlich, daß gewisse durch die parenterale Zufuh großer Rohrzuckermengen erzeugte Störungen zu einer abnormen B. dieses Fer mentes in diesem oder jenem Organ führen. Für die Stereokinasen und di Lactese kommt die Milchdrüse als Ort der B. in Betracht. Eine gewisse Schwierig keit bietet für diese Annahme die Tatsache, daß diese Fermente angeblich auc bei männlichen Tieren auftreten. Wenn auch bei diesen sich gewisse Menge Milchdrüsengewebe finden, so hält Vf. in dieser Beziehung doch weitere Vers zur Aufklärung für erforderlich. (Biochem. Ztschr. **72**. 26—100. Mit 1 Tafel. 1/12 [28/8.] 1915. Breslau. Chem. Abt. d. physiol. Inst.) SPIEGEL.

Wilhelm Klein, *Zur Ernährungsphysiologie landwirtschaftlicher Nutztiere, be sonders des Rindes.* Es wird über Gaswechselversuche an einem Bullen berichtet die in Nachprüfung und Ergänzung früherer Arbeiten den Einfluß des Bewegungs zustandes und der Kauart auf den Energieumsatz näher bestimmen. Dabei wurde die gebräuchlichen Methoden von REYNAULT-REISET, PETTENKOFER-TIGERSTED und ZUNTZ in ihren Ergebnissen verglichen. — Das Verf. von ZUNTZ wurde zu genaueren Verfolgung des Einflusses biologischer Vorgänge verbessert, indem a dem Abzweigrohr für die Analysenluft nicht eine Gassammelröhre anmontiert wurde sondern deren sechs, jede durch zwei Glashähne verschließbar, die vorher mit an gesäuertem und mit Atemluft geschütteltem W. gefüllt wurden. Änderte sich wäh rend des Vers. der Zustand des Tieres, so wurde die im Gange befindliche Samm lung der Exspirationsluft durch Schließen der Hähne von Rohr I unterbroche zugleich der Stand der Gasuhr abgelesen und die an einem Schnurlauf befindlich Auslaufspitze an den mit der oberen Kuppe der Gassammelröhre kommunizierende Punkt gerückt, worauf die Hähne von Rohr II geöffnet wurden. So konnte be jeder Veränderung ein neuer Vers. begonnen und bei Rückkehr zu einem frühere

Stadium der entsprechende Vers. wieder eingeschaltet werden. — Auch das TIGERSTEDTsche Prinzip wurde modifiziert, um genaue Durchschnittswerte längerer und kürzerer Zeitperioden zu gewinnen. Die mit der Gassammelröhre durch Druckschlauch verbundene Auslaufspitze wurde an dem sich gleichmäßig senkenden Gewichte einer Pendeluhr angebracht. Zwischen Absaugestutzen und Sammelrohr wurde ein Waschfläschchen gebracht, beinahe vollständig gefüllt mit Hg, in das der capillar ausgezogene Stutzen eben eintauchte, so daß die einmal abgesaugte Luft nicht zurücktreten konnte; die gleiche Einrichtung befand sich auch an dem Rohr für die eintretende Luft. — Schließlich wird ein Vers. zur gasanalytischen Best. geringer Mengen H_2 und CH_4 beschrieben, beruhend auf Verbrennung durch eine elektrisch erwärmte Pt-Spirale über Hg. Eine erhebliche Störung ergab sich hierbei dadurch, daß das Hg beim Herübertreiben der Luft aus der Meßpipette sich nur schwer vollständig vom Pt loslöst. Dies ließ sich dadurch beseitigen, daß dem über dem Hg liegenden Wassertropfen eine Spur HCl zugefügt wurde, die gleichzeitig als Katalysator bei der Verbrennung zu wirken scheint.

Unter Berücksichtigung der Besonderheiten jeder der obengenannten Methoden ergänzen sie einander in wünschenswerter Weise, indem die Ergebnisse, wo sie vergleichbar sind, gute Übereinstimmung zeigen. Die allein auf Grund der durch die Respirationsverss. gewonnenen Daten berechnete Energiebilanz stimmt mit der durch die chemische Analyse der Einnahmen und Ausgaben vervollständigten überein. Sowohl die Kanülenverss. als 24stündige Kastenverss. lassen erkennen, daß die bei einmägigen Tieren beobachtete und auf mechanische Verdauungsarbeit bezogene Steigerung des Verbrauchs durch die mechanische Beschaffenheit des Futters beim Wiederkäuer nur gering ist und im wesentlichen durch den Akt des Kauens und Wiederkauens bedingt wird. Im Gegensatze zu einer Angabe von PÄCHTNER war die Kastration bei dem benutzten geschlechtsreifen Bullen ohne Einfluß auf den Energiestoffwechsel. Der Vers. PÄCHTNERs erscheint nicht einwandfrei, weil sein Tier vor und nach der Kastration in wesentlich verschiedener Weise gefüttert wurde. Aber auch der vorliegende Vers. entscheidet die Frage für Rinder nicht endgültig, weil die zum Vergleiche dienenden Werte von DAHM an demselben Tiere zu einer Zeit erhoben wurden, in der es noch nicht vollkommen geschlechtsreif war.

Mehr als 14% der Gesamt-CO_2 entfielen auf Haut- und Darmatmung. Bzgl. des Energieaufwandes für Kauen und Wiederkauen wurden die Ergebnisse von PÄCHTNER und DAHM bestätigt; der Energieaufwand beim Stehen war beträchtlich höher, als der von DAHM beim gleichen Tiere in jugendlicherem Alter gefundene, und in guter Übereinstimmung mit dem von ARMSBY calorimetrisch gefundenen. Schließlich zeigte der Vergleich der Ergebnisse mit denen von DAHM, daß der Erhaltungsbedarf in den verschiedenen Lebensaltern des Rindes sich sehr annähernd der Körperoberfläche proportional verhält.

Die Kombination aller drei zur Erforschung des Energiestoffwechsels gebräuchlichen Methoden, von denen jede ihre besonderen Vorzüge besitzt, ist erforderlich zur genaueren Erforschung der komplizierten Vorgänge der Verdauung beim Wiederkäuer, zum eingehenden Studium der Wrkg. der Futtermittel, Futterchemische und der bei ihrer Konservierung entstehenden Gärprodukte auf die Milch- und Fleischproduktion und zur genauen Kenntnis der Wertigkeit unserer Bodenprodukte, sowie der von Landwirtschaft und Industrie gelieferten Abfälle. Besonderes Interesse beanspruchen die Beststt. der Verluste, die die Nahrungsstoffe infolge B. von CO_2, CH_4 und H_2 bei der Pansengärung erleiden. Zur Durchführung solcher Verss. hat sich der ZUNTZsche Universalrespirationsapparat weitgehend bewährt. (Biochem. Ztschr. **72**. 169—252. 15/12. 1915. [15/8. 1914.] Berlin. Tierphysiol. Institut. der Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.) SPIEGEL.

H. Peperhowe, *Chlornatrium und Chlorcalcium als Antihydrotica.* Die Beobachtung von R. LINK (Münch. med. Wchschr. **62.** 1214; C. **1915.** II. 1024), daß sich durch Zufuhr von NaCl die Schweißabsondernng vermindern läßt, wird bestätigt. Noch bessere Ergebnisse wurden mit $CaCl_2$ erzielt. (Münch. med. Wchschr. **62.** 1572. 16/11. 1915. Genesungsheim HÖSEL.) BORINSKI.

K. Spiro, *Die oligodynamische Wirkung des Kupfers.* Der Begriff der oligodynamischen Wrkg. ist von NÄGELI (Neue Denkschriften der allgemeinen schweizerischen Gesellschaft f. d. ges. Naturwissensch. **33.** 1. 1893) eingeführt worden. Er versteht darunter die eigenartige Giftwrkg. minimalster Mengen gewisser chemischer Substanzen. Vf. erörtert an dem Verhalten von Cu gegenüber Hefe und Bakterien, inwieweit eine Unterscheidung von oligodynamischer und spezifischer Wrkg. durch eine chemisch-physikalische Betrachtungsweise möglich ist: Bei der oligodynamischen Wrkg. der Cu-Salze handelt es sich um eine direkte Wrkg. durch Aufnahme in die Oberfläche der Zelle. Eine indirekte Wrkg., etwa durch Licht- und Strahleneffekte, und ihre Sensibilisierung durch das aufgenommene Cu ist nicht anzunehmen. Für die Aufnahme der Kupfersalze durch Zellbestandteile kommen, abgesehen von Phosphaten und Carbonaten, hauptsächlich NH_3 und dessen organische Derivate wie Aminosäuren, Peptone, Eiweißkörper usw., welche Kupfersalze bilden, ferner die Lipoide in Betracht. Ein Acetonextrakt aus Hefe oder Kephalin ist imstande, Cu zu binden. Die Bindung des metallischen Cu, welches im Gegensatz zu den Kupfersalzen in den genannten Verbb. praktisch fast unl. ist, welches aber für die typischen oligodynamischen Verss. ausschließlich in Betracht kommt, ist folgendermaßen zu erklären. Geringe Mengen Cu gehen in Lsg., das gelöste Cu wird unter Vermittlung einer aus der Oberfläche der Zellen stammenden Substanz oxydiert und von den Zellbestandteilen gebunden. Nachdem das gelöst gewesene Cu aus der Lsg. verschwunden ist, können bei Anwesenheit von metallischem Cu neue Mengen in Lsg. gehen, die dann wieder oxydiert und gebunden werden. Die oligodynamische Wrkg. des Cu ist prinzipiell **nicht** verschieden von der spezifischen Wrkg. desselben, welche durch eine chemische Rk. zwischen Cu und Zellbestandteilen, besonders den Eiweißstoffen, hervorgerufen wird. Nur durch die quantitativen und zeitlichen Verhältnisse können Unterschiede bedingt werden. (Münch. med. Wchschr. **62.** 1601—4. 23/11. 1915. Straßburg i. E. Physiolog.-chem. Instit. d. Univ.) BORINSKI.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. B. Lipman und **P. S. Burgess**, *Studien über Stickstoffbindung und Azotobacterformen in Böden fremder Länder.* Für die Unterss. standen zur Verfügung Bodenproben aus Ägypten, Indien. Japan, China, Syrien, Hawaiinseln, Guatemala, Costarica, Spanien, Italien, Rußland, Mexiko, Kleinasien, Canada, Unalaska, Samoa, Australien, Tahiti, Belgien, Queensland, Galapagosinseln. Diese Proben waren aber nicht für den vorliegenden Zweck frisch entnommen, sondern stammten aus der von E. W. HILGARD und Genossen angelegten Sammlung des landwirtschaftlichen College an der Universität Californiens und waren zumeist 15 bis 20 Jahre in dicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt worden. — Es wurde das Auftreten von Kulturen in LIPMANS Mannitlösung geprüft, die mit den betreffenden Proben beimpft war; die auftretende Flora wurde mkr. untersucht, Reinkulturen wurden daraus auf Mannitagar angelegt, und die deutlich ausgezeichneten Formen morphologisch und bzgl. der Stickstoffbindungskraft in Lsgg. und in Boden untersucht.

Nach den Ergebnissen, die die Verss. in Lösungskulturen lieferten, kann nu

selten von Böden erwartet werden, daß sie 8 oder mehr mg N für 1 g Mannit zu binden vermögen. Ungefähr 50% der Böden brachten es nur auf 3,5 mg oder weniger. Diese Größenordnung entspricht mehr Clostridium- als Azotobacterformen von der üblichen Verteilung und Virulenz. Aber nur $^1/_4$ der Böden zeigte Ggw. von Azotobacter. Daher müssen auch nicht hierzu gehörige Organismen von größerem N-Bindungsvermögen, als Clostridium, vorkommen. Die stärkste Bindung kam fast unabänderlich den Azotobacterformen zu, immerhin fand sich gerade der größte Betrag bei einem von Azotobacter freien Boden, der sich außerdem durch großen Reichtum an N auszeichnete. In letzterer Beziehung wurde auch sonst festgestellt, daß N-Armut nicht allgemein begünstigend für die N-Bindung ist, daß diese vielmehr in weiten Grenzen vom ursprünglichen N-Gehalte unabhängig erscheint. Alle Böden scheinen unter natürlichen Bedingungen ständig N zu sammeln. — Wie aus den obigen Angaben hervorgeht, scheinen Azotobacterformen durchaus nicht allgemein verbreitet zu sein, und scheint danach die Impfung damit zur Verbesserung von Böden aussichtsreich.

Von sicher neuen Azotobacterarten scheint unter den aufgefundenen nur eine zu sein, die, aus einem Boden von Erbeilii bei Smyrna stammend, als *Azotobacter smyrnii* beschrieben wird. Einige Bakterienarten werden noch beschrieben, die vielleicht auch zu der Gruppe gehören, jedenfalls wegen ihres N-Bindungsvermögens von beträchtlicher Bedeutung für Impfversuche werden können. Aus einem Boden südlich von Aidin bei Smyrna wurde eine Azotobacterart isoliert, die offenbar identisch mit dem früher von LIPMAN isolierten, sonst aber weder vorher, noch nachher beobachteten, *Azotobacter vinelandii* ist. Für alle Arten war Mannit das geeignetste Nährmaterial, für einige aber auch Sucrose und für eine von diesen Dextrose recht geeignet.

Nachträglich wurden noch einige frisch gesammelte Bodenproben untersucht, und zwar 1. jungfräulicher Wüstensand, 2. Boden von der Oase Biskra (Algier), 3. Boden von der Oase Sidi Okba (Algier), 4. Boden von der Oase Tozeur (Tunis), Bei 1 fand sich nur sehr geringe N-Bindung, wenn überhaupt eine solche angenommen werden darf; auch bei 4 war sie gering, aber sicher feststellbar, bei 2 und 3 dagegen reichlich, von der Größenordnung, die für eine gute Azotobacterflora charakteristisch ist. Diese wurde denn auch bei beiden in verschiedenen virulenten Formen gefunden, während sie bei 1 und 4 fehlte. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 481—511. Mit Tafel. 10/12. 1915.) SPIEGEL.

F. C. Gerretsen, *Die Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf die Leuchtbakterien.* Vorläufige Mitteilung. Die Verss. wurden mit *Photobacterium phosphorescens* unter Benutzung einer Quarzamalgamlampe von HERAEUS angestellt. Die bei Eintragung der Zahl abgetöteter Bakterien auf der Ordinate, der Belichtungsdauer auf der Abszisse gewonnenen Absterbekurven zeigten große Übereinstimmung mit den von EIJKMAN bei Erhitzung von Colibakterien erhaltenen. Dabei machte sich Einfluß der Bestrahlungsintensität geltend. Die Bakterien an den belichteten Stellen leuchten noch 2—10 Stdn. lang fast ebenso stark wie unbelichtete. Ebenso verhält sich die Katalasefunktion, woraus gefolgert wird, daß auch die Entw. von Licht ein enzymatischer Prozeß sei, indem das Enzym „Photolipase“ Anlaß zur B. eines Leuchtstoffes, des „Photogens“ von MOLISCH, gibt, dessen Oxydation an Luft von Lichtbildung begleitet wird. Ein oxydierendes Enzym konnte mit den üblichen Verff. nicht nachgewiesen werden. — Alle Stoffe, mit denen Leuchtbakterien gezüchtet werden, vermögen nach Kochen mit KOH und Abkühlen bei Oxydation mit Br-W. Licht zu entwickeln. Es können also bei Spaltung der Eiweißkörper labile Stoffe entstehen, die bei der Oxydation Licht zu entwickeln vermögen u. chemisch zwischen Peptonen und Aminosäuren stehen.

(Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 660—61. 10/12. 1915. [28/3.* 1913.] Delft. Inst. f. Mikrobiologie d. Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Heinrich Precht, *Gesundheitszustand und Trinkwasserversorgung von Leopoldshall und Hohenerxleben durch das Herzogl. Anhaltische Wasserwerk.* (Vgl. GÄRTNER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **79**. 1; C. **1915**. I. 696.) Die Mortalität in Hohenerxleben beträgt 12,713‰. Auf 100 Geborene sterben im ersten Jahre 13,5. Die Analyse des Leopoldshaller und Staßfurter *Wassers* ergab folgende Zahlen: Abdampfrückstand: 1458,00, 482,00. Glührückstand: 1319,00, 455,00. CaO: 235,20, 138,00. MgO: 91,32, 54,72. H_2SO_4: 225,90, 69,30. Cl: 424,32, 28,40. Gesamthärte: 36,30, 20,02. Carbonathärte: 14,37, 15,12. Der gute Gesundheitszustand von Leopoldshall, Hohenerxleben u. anderen Orten, die ähnliches Trinkwasser wie das Leopoldshaller verwenden, ist vielleicht auf die gemeinschaftliche Wrkg. von Ca- und Mg-Verbb. zurückzuführen. (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 474—77. 30/11. [25/10.] 1915.) SCHÖNFELD.

H. Chr. Nußbaum, *Gas und Hygiene.* v. GRUBER (Journ. f. Gasbeleuchtung **58**. 413 u. 429; C. **1915**. II. 930) hat Unterss. angestellt über die Luftverunreinigungen und den Wärmezuwachs, die in Wohnräumen mittlerer Größe durch Gasbeleuchtung zustande kommen. Vf. wendet sich gegen die für die Gasbeleuchtung günstigen Schlußfolgerungen, welche v. GRUBER aus den Ergebnissen seiner Unters. zieht, und vertritt, auch durch eigene Beobachtungen veranlaßt, die Ansicht, daß die Gasbeleuchtung in jeder Hinsicht für die Beleuchtung geschlossener Räume weniger geeignet ist, als das elektrische Licht. (Gesundheitsingenieur **38**. 565—67. 4/12. 1915. Hannover.) BORINSKI.

J. R. Katz, *Das Altbackenwerden der Brotkrume vom physiologisch-chemischen Standpunkte betrachtet.* I. Mitteilung. Die Untersuchungsergebnisse werden dahin zusammengefaßt: Die hauptsächliche Ursache des Altbackenwerdens des Brotes ist eine Umsetzung in den durch das Backen veränderten Stärkekörnern, wodurch diese härter werden, kleines Quellungsvermögen bekommen, und wodurch ein Teil ihrer l. Polysaccharide unl. wird. Im Gluten treten keine chemischen Änderungen während des Altbackenwerdens auf. Außerdem findet eine Wasserverschiebung von der Stärke zum Gluten statt, die von der Grundveränderung in der Stärke bedingt wird, und die die Ursache des Krümligwerdens bildet. Die Konsistenz des Glutenskeletts des Brotes hat einen gewissen Einfluß auf die Konsistenz des Brotes, wodurch der Einfluß der beiden vorhergehenden Veränderungen sich etwas mehr oder weniger fühlbar macht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 104—29. 19/10 [11/8.] Amsterdam.) PFLÜCKE.

E. Verschaffelt und **E. van Teutem**, *Die Änderung der mikroskopischen Struktur des Brotes beim Altbackenwerden.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Es wurde die mikroskopische Struktur von frischem Weizenbrot u. von Weizenbrot, das unter Vermeidung von Wasserverlust in hermetisch schließenden Stöpselflaschen altbacken geworden war, untersucht. Während die Stärkekörner im frischen Brote vom Glutengerüst eng umschlossen werden, weist altbacken gewordenes Brot an den Umrissen der Stärkekörner, über einen größeren oder kleineren Abstand, feine lufthaltige Kanälchen auf, die infolge einer Schrumpfung der Stärke entstanden sind, und die einen loseren Zusammenhang der Stärke mit dem Glutenskelett bedingen. Die Entstehung dieser Lufträume geht, wie Verss. ergaben, dem Auftreten der Krümligkeit

parallel, nicht den Änderungen der Stärke, Quellungsvermögen und Gehalt an l. Amylose im Brote. Diese mikroskopischen Veränderungen lassen sich ohne weiteres aus der Theorie des Altbackenwerdens von J. R. Katz erklären. Nach dieser ist die Krümligkeit die Folge einer Wasserabgabe von der Stärke an das Gluten und eine dadurch bedingte Schrumpfung der Stärkekörner. — Legt man ein Stückchen Brot in W. und drückt es leicht mit dem Deckgläschen zusammen, so werden viele der am Rande liegenden Stärkekörner mit einem Ruck frei. Die ruckartige Bewegung des Fortschleuderns fehlt bei altbackenem Brot. Es stehen bei frischem Brot die Stärkekörner offenbar unter einer gewissen Spannung, die wahrscheinlich eine Folge der viel stärkeren Quellung der frischbackenen Stärke beim Einlegen in W. u. von der Abwesenheit der Hohlräume ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 130—35. 19/10. [11/8.] 1915. Amsterdam.) Pflücke.

J. R. Katz, *Das Altbackenwerden der Brotkrume vom physiologisch-chemischen Standpunkt betrachtet.* II. Mitteilung (vgl. vorstehende Reff.!) Weitere Verss. ergaben, daß beim Erhitzen von Weizenstärke mit mäßig großen Mengen W. eine Reihe von Veränderungen auftritt, bei der das Quellungsvermögen und der Gehalt an l. Polysacchariden zunimmt, und bei der die Stärke eine weichere Konsistenz bekommt. Die Veränderungen sind Grenzprozesse, d. h. sie nähern sich bei fortgesetzter Erhitzung einem Grenzwert. Vf. schlägt vor, diese Änderung der Stärke die Backveränderung der Stärke zu nennen, da dieselbe charakteristisch beim Backen von Brot etc. ist. Auch sonst tritt dieselbe auf, überall, wo Weizenstärke mit mäßig großen Mengen von W. erhitzt wird. Der Vergleich der Änderungen der Stärke beim Altbackenwerden und beim Backen läßt erkennen, daß beide Prozesse einander bis auf die Richtung gleichen. Die Verss. des Vfs. führen nun zu der Annahme, daß die Backveränderung auf der Verschiebung eines Gleichgewichtsprozesses durch die Temperaturerhöhung beruht. Das Altbackenwerden ist dann die Rückkehr des Gleichgewichts in den alten Zustand. Danach dürfte Brot, das nicht abkühlt, auch nicht altbacken werden. Weitere Verss. bestätigen diese Folgerung. Bei höheren Tempp. bleibt Brot frisch, bei mittleren wird es nur halbaltbacken, auch wenn die Erhitzung tagelang andauert. Die Backveränderung der Weizenstärke ist nach alledem ein Gleichgewichtsprozeß. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 136—46. 19/10. [11/8.] 1915. Amsterdam.) Pelücke.

J. R. Katz, *Das Altbackenwerden der Brotkrume vom physiologisch-chemischen Standpunkte betrachtet.* III. Mitteilung. Die in vorstehenden Reff. beschriebene Veränderung der Stärke kommt nicht nur bei Weizen und Roggen vor, sondern ist überall dort anzutreffen, wo Stärke der einen oder anderen Pflanzenart mit wenig W. erhitzt wird und nachher bei niedriger Temp. (0—20°) aufbewahrt wird. Vf. untersuchte Reismehl, Kartoffelstärke, Marantastärke, Linsenmehl, Gerstenmehl, Maizena, Sago und Hafermehl bezüglich ihres Quellungsvermögens und der Menge l. Amylose (die dabei angewandten Bestimmungsmethoden sind im Original nachzulesen) in rohem Zustande, kurz nach dem Erhitzen mit 45% W. im zugeschmolzenen Rohre und außerdem nach Erhitzen auf 100° und darauffolgendem, 24 stündigem Aufbewahren im Eisschrank. Die Tabellen der gefundenen Werte zeigen, daß die Änderung beim Erhitzen und ihr Rückgang, das Altbackenwerden, bei allen Stärkearten prinzipiell den gleichen Gesetzen folgt. Demnach ist auch die Verkleisterung bei Anwesenheit von wenig W. bei allen Stärkearten ein Gleichgewichtsprozeß. Der Rückgang im Quellungsvermögen und der Rückgang in der Menge l. Amylose stehen zueinander nicht bei allen Stärkearten im selben Verhältnis. Bei Linsen ist der Rückgang in der l. Amylose stärker, bei Maizena und

Maranta viel schwächer als der Rückgang im Quellungsvermögen. Dies weist darauf hin, daß die Stärke von verschiedenen Pflanzenarten verwandt, aber nicht identisch ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 147—51. 19/10. [11/8.] 1915. Amsterdam.) PFLÜCKE.

R. Otto, *Jahresbericht der chemischen Versuchsstation der Kgl. Lehranstalt für Obst- und Gartenbau zu Proskau.* Das *Konservierungsmittel „Microbin"* ist in 3,5 Tln. W. l.; die Lsg. gibt mit $FeCl_3$ einen weißen Nd., der an der Luft braun wird; mit Pb-Acetat einen weißen Nd., desgleichen mit $AgNO_3$. Die mit *Apfel-* und *Rhabarbermost* angestellten Verss. zeigten günstige Resultate. — In dem Konservierungsmittel *„Phenacrol"* wurde Ameisensäure und Na nachgewiesen; wahrscheinlich liegt saures Na-Formiat vor. — Vf. berichtet ferner über *Düngungsverss. bei Topfpflanzen mit Pflanzennährsalzen*; die Ergebnisse sind im Original nachzulesen. — Unter Mitwrkg. von **von Haydin** wurden Unterss. von *in Mistbeeten gezogenen Gemüsen* ausgeführt. Die Ergebnisse (Mittelwerte) sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

	H_2O		Trocken-substanz	N. 6,25	Asche
	im Trocken-schrank	nach v. HAYDIN-HOFFMANN			
	%	%	%		%
Radieschen	—	95,80	4,20	1,20	1,09
Kohlrabi	89,96	90,70	10,06	2,71	1,66
Treibhausgurke . . .	97,10	97,50	2,90	0,91	0,45
Kopfsalat	96,00	97,50	4,00	2,25	1,04
Mohrrübe	90,40	92,00	9,60	1,18	1,02
Spargel (nicht im Mistbeet gewachsen) . .	93,90	95,70	6,10	1,76	0,62

Die *Wasserbest.* nach v. HAYDIN-HOFFMANN ist für die annähernde Wasserbest. in Gemüsearten geeignet. (Landw. Jahrbb. **48**. 138—45. 1915. Ergänzungsband. Bericht d. Kgl. Lehranstalt f. Obst- u. Gartenbau zu Proskau für das Etatsjahr 1914. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

Medizinische Chemie.

Herm. Silbergleit, *Ein Jahr Pneumoniebehandlung mit und ohne Optochin.* Als sicher und stark wirkendes Spezificum für fibrinöse Pneumonie kann das Optochin nicht angesehen werden, doch wirkt es oft günstig auf Fieberhöhe, Allgemeinzustand und Krankheitsdauer. Innerhalb der ersten 24 Stdn. nach Krankheitsbeginn gegeben, ist es empfehlenswert. (Berl. klin. Wchschr. **52**. 1231—33. 29/11. 1915. Ingolstadt, Reservelazarett.) BORINSKI.

Papamarku, *Beiträge zur Serodiagnostik des Fleckfiebers.* Komplementbindungsreaktionen mit alkoh. Organextrakten als Antigen fielen bei Fleckfieber in einem hohen Prozentsatz der Sera von Kranken u. Genesenden positiv aus, wenn frisches Serum verwendet wurde, in einem viel geringeren bei inaktiviertem. Das Auftreten der Rk. wurde vom dritten Krankheitstage an beobachtet, war am häufigsten bei aktivem Serum in der zweiten, bei inaktiviertem aber in der dritten Woche. Während der Genesung ließ sie sich bis zur fünften Krankheitswoche noch verfolgen. Sie ist vielleicht in gewissem Grade spezifisch, obwohl sie sich auch mit luetischen Organ-

xtrakten erzielen läßt. Der positive Ausfall ist insofern differentialdiagnostisch edeutsam, als sie wenigstens mit den vom Vf. benutzten Extrakten — aus Leber on luetischem Fötus, bezw. aus Milz von der Leiche eines am sechsten Krankheits-ıge verstorbenen Fleckfieberkranken — bei Typhus abdominalis fast immer negativ usfiel. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **77**. 186—97. 29/11. 1915. Berlin. erolog. Abt. d. Kgl. Inst. f. Infektionskrankheiten „Robert Koch".) Spiegel.

G. Hoppe-Seyler, *Über die Beziehung des Diabetes insipidus zur Hypophyse nd seine Behandlung mit Hypophysenextrakt.* Durch subcutane Einverleibung von ituitrin wurden gute Erfolge erzielt. Die Wrkg. des Hypophysenextraktes auf :n Diabetes insipidus spricht dafür, daß dadurch ein Ersatz für ein fehlendes rod. der Hypophyse im Organismus geschaffen wird, und daß der Diabetes insi-dus als Ausdruck einer ungenügenden Funktion der Hypophyse anzusehen ist. Münch. med. Wchschr. **62**. 1633—35. 30/11. 1915. Kiel.) Borinski.

K. Baisch, *Erfolge der Mesothoriumbehandlung bei 100 Uteruscarcinomen.* Bei illig inoperabeln Fällen versagt in der Regel auch die Mesothorium- und Radium-handlung; sie stellt aber die beste palliative Therapie dar. Bei operierbaren illen wurden durch Mesothorium und Radium günstigere Erfolge erzielt als durch e Operation. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1670—73. 7/12. 1915. Stuttgart. Städt. auenklinik.) Borinski.

E. Sommer, *Kohlensäureschnee als Sensibilisator in der Radiumtherapie.* Bei handlung mit Röntgen- oder radioaktiven Strahlen wurde Kohlensäureschnee mit tem Erfolg als lokaler Sensibilisator benutzt. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1676. 12. 1915. Zürich.) Borinski.

J. Bamberger, *Kalksalze gegen Erfrierung.* Vf. hat an sich selbst und bei ıer Reihe von Patienten die Beobachtung gemacht, daß Frostschäden leichteren d schwereren Grades durch innerliche Darreichung von Kalksalzen sehr günstig einflußt wurden. (Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 1492. 9/12. 1915. Bad Kissingen.) Borinski.

Pharmazeutische Chemie.

Hugo Kühl, *Viehlebertran.* Eine als Viehlebertran verkaufte, stark rotgelb färbte, ölige Fl. zeigte folgende Konstanten. Jodzahl 42,37, VZ. 68,57, Un-verseifbares 71,75. Die Ggw. von künstlichem Farbstoff wurde nachgewiesen. Das Unverseifbare bestand aus schweren Mineralölen. (Pharm. Zentralhalle **56**. 67—68. 11/11. 1915.) Düsterbehn.

F. Wratschko, *Weitere Mitteilungen über das „Digosid". Die physiologische Prüfung.* (Vgl. Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **53**. 215; C. **1915**. II. 802.) Vf. berichtigt seine ersten Mitteilungen dahin, daß die h. bereiteten wss. Lsgg. des Digosids nach einiger Zeit abzusetzen beginnen und in ihrem Wirkungswert zurück-gehen; es ist daher ein Erhitzen der Lsgg. zu vermeiden. Eine 1‰ig. Digosidlsg. entspricht einem 1%ig. Digitalisinfusum. — Die von Wasicky ausgeführte physiologische Prüfung des Digosids ergab in Übereinstimmung mit den Beobachtungen des Vfs., daß 1 ccm Digosidlsg. 0,10 g, daß eine Tablette Digosid 0,05 g Digitalis-blättern in Form von Infus entspricht. In den Handel kommt das Digosid in Form von Lsg. und Tabletten. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **53**. 339—41. 16/10. 1915.) Düsterbehn.

I. Traube, *Über Kataphorese von Arzneimitteln.* Es wird die Abnahme d Giftigkeit der kolloidalen Alkaloidlsgg. mit steigender Oberflächenspannung und c Reaktivierung dieser minder wirksam gewordenen Lsgg. durch Kataphorese b sprochen, ein Verf., welches auch zu Steigerungen der pharmakodynamischen od toxikologischen Wrkg. zus. Arzneimittel und Sera benutzt werden kann. Im A schluß hieran wird auf die Möglichkeit einer raschen und genauen Alkalinitä und Aciditätsbest. durch Messung der Oberflächenspannung hingewiesen. — V. hierzu I. TRAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 947; C. **1915**. II. 435, I. TRAUI, ONODERA und BERCZELLER, Intern. Ztschr. f. Biol. **1**. 35. 133. 148; **2**. 107; C. **191** II. 1060. 1115; **1915**. II. 234. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **25**. 379—88. [14/10.* 191] Charlottenburg; Pharm. Post **48**. 869—70. 30/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

I. Traube, *Die neuere Entwicklung der Arzneimittellehre und der § 1, Abs des Deutschen Patentgesetzes.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird darauf hingewiesen, d sich in der Arzneimittellehre mehr und mehr auch physikalische Gesichtspunk geltend machen, daß Vorstellungen der Physik, insbesondere der Kolloide, vielfa Vorstellungen der reinen Chemie verdrängen, und daß man in manchen Fällen, man bisher von chemotherapeutischen Erfolgen sprach, mit größerem Rechte v einer Physiktherapie der Wrkgg. sprechen könnte. Diese Anschauungen werd an einigen Gruppen von Arzneimitteln, so den Narkoticis, Excitantien, Diureti und Desinfizientien, ausführlich erörtert. Im Anschluß hieran wird die hemmen Wrkg. des § 1, Abs. 2 des Deutschen Patentgesetzes auf die neuere Entw. d Arzneimittellehre besprochen und ein gleichmäßiges Verhalten der verschieden Abteilungen des Patentamtes befürwortet. — Vgl. hierzu I. TRAUBE, PFLÜGE Arch. d. Physiol. **153**. 276. 300; **160**. 501; Biochem. Ztschr. **54**. 316; Intern. Ztsc f. Biol. **1**. 275; C. **1913**. II. 1072. 1073. 1074; **1914**. II. 1161; **1915**. I. 13 I. TRAUBE und F. KÖHLER, Intern. Ztschr. f. Biol. **2**. 42; C. **1915**. II. 2. (B. Dtsch. Pharm. Ges. **25**. 388—98. [14/10.* 1915.] Charlottenburg.) DÜSTERBEHN

V. Reichmann, *Über den therapeutischen Wert des Kollargols bei Sepsis u einigen anderen fieberhaften Erkrankungen.* Bericht über eine Anzahl von Fäll in denen sich das intravenös angewandte Kollargol bei Allgemeininfektionen t bewährt hat. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1709—14. 14/12. 1915. Jena, me Universitätsklinik.) BORINSKI

Kurt Ochsenius, *Über Uzaron bei Durchfällen im Kindesalter.* Uzaron, glykosidhaltiger Extrakt der afrikanischen Uzarawurzel, hat sich in einer gro Anzahl von Darmkatarrhen bei Kindern gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 1720. 14/12. 1915. Chemnitz.) BORINSKI

E. Klausner, *Erfahrungen mit dem Antigonorrhoicum Choleval.* Chole (Hersteller E. MERCK, Darmstadt) ist ein 10% Ag enthaltendes Silberpräpar welches gallensaures Natrium als Schutzkolloid enthält. Es stellt ein sicher w kendes reizloses Antigonorrhoicum dar. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1721. 14/ 1915. Prag. Dermatolog. Universitätsklinik.) BORINSKI

Analytische Chemie.

L. v. Liebermann und **D. Acél**, *Neue Methode zur annähernden Bestimmu der Salpetersäure in Trinkwasser, auch bei Anwesenheit von Nitriten.* Das angegebe Verf. beruht auf der Reduktion der Nitrate zu Nitriten durch Zusatz von Zink u

ssigsäure und Nachweis der salpetrigen S. mittels des von GRIESS und ILOSVAY angegebenen Reagenses (Naphthylamin-Sulfanilsäure). Enthält das W. außer Nitraten uch Nitrite, so müssen letztere zuvor mit Harnstoff zerstört werden. Da die ıtensität der Rotfärbung der Nitrat-, bezw. Nitritkonzentration ziemlich entspricht,) läßt sich mit Hilfe von verschieden konzentrierten Fuchsinlsgg., die in ihrer uance den Färbungen der Nitritreaktion völlig entsprechen, die Nitritmenge)lorimetrisch bestimmen. (Hygien. Rdsch. **25**. 805—8. 15/11. 1915. Budapest. ygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

J. Tillmans und **H. Mildner**, *Über die Prüfung des destillierten Wassers auf rauchbarkeit für die Bereitung von Salvarsanlösungen.* Es wurde eine Methode ır Feststellung der 3 Wasserfehler (Ggw. von Bakterien, von Glasbestandteilen ıd von Metallen) ausgearbeitet. Prüfung des W. auf die Ggw. von großen akterienmengen. Das W. wird auf das Reduktionsvermögen gegen $KMnO_4$, ıf die Ggw. von NH_3 und von HNO_2 geprüft. — *Best. des Reduktionsvermögens gen $KMnO_4$.* Man verwendet am besten ungebrauchte Jenenser Erlenmeyerlben. Zeigen diese nach dem Auskochen mit einer starken, mit H_2SO_4 anäuerten $KMnO_4$-Lsg. und Spülen braune Flecken, so sind sie unbrauchbar.)0 ccm W. werden mit 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 + 3) und 8 ccm $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$) Min. gekocht. Nach Zugabe von 10 ccm $^1/_{100}$-n. Oxalsäure wird in bekannter 'eise zurücktitriert. 200 ccm eines beliebigen dest. W. werden mit 10 ccm verd. $_2SO_4$ und 2 Tropfen $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$ zum Sieden erhitzt. Nach Verschwinden der Rotrbung wird $KMnO_4$ tropfenweise zugesetzt, bis die Rosafärbung nach 5 Min. langem ochen nicht mehr verschwindet. Mit diesem W. wird nun ein blinder Vers. in :r oben angegebenen Weise ausgeführt. Dest. W., welches bei dieser Unters. ne Differenz im $KMnO_4$-Verbrauch des Hauptvers. und des blinden Vers. von ehr als 0,2 ccm $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$ zeigt, und welches noch so geringe Mengen NH_3 ler HNO_2 enthält, ist für Salvarsaninjektionen unbrauchbar.

Mittels *Rosolsäure* konnten Vff. 3 mg *Na-Silicat* in 1 l W. mit Sicherheit chweisen. Mit *Phenolphthalein* können erst 5 mg nachgewiesen werden. Nachweis von Glasbestandteilen in W. 100 ccm W. werden nach $^1/_4$-stünd. Kochen ıd Abkühlen mit 2—3 Tropfen Rosolsäure versetzt. Eine Rotfärbung zeigt Glasstandteile an. W., welches Glasbestandteile enthält, darf für Salvarsanzwecke cht verwendet werden. — Prüfung des W. auf die Ggw. von Metallen. an prüft zunächst mit der Rhodanreaktion auf *Fe*. Eine Probe des W. wird mit H_4Cl, Essigsäure und Na_2S versetzt. Bleibt das W. ungefärbt und nach 15 Min. getrübt, so sind *Pb*, *Cu*, *Ni*, *Zn* in Mengen von über 0,3, 0,3, 2,0, 3,0 mg in l nicht vorhanden. Färbt sich das W. dunkel, so können Pb, Cu, Ni vorhanden in. Pb wird durch die Rk. mit Na_2S in ammoniakal. oder KCN-haltiger Lsg. chgewiesen. Bleibt das W. ungefärbt oder ist die Färbung schwächer, als bei r Na_2S-Prüfung in saurer Lsg., so ist Pb nicht vorhanden. Es wird dann auf t [mit $K_4Fe(CN)_6$ bezw. mit Farbstoff MARKS etc.] und auf Ni (mit Dimethylroxim) geprüft. Ergab die Na_2S-Probe eine Trübung, so liegt Zn vor. W., welches), Cu, Ni, Zn enthält, eignet sich nicht für Salvarsaninjektionen. Fe ist unhädlich. *Sn* wird durch dest. W. nicht in Lsg. gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. . 469—74. 30/11. [20/9.] 1915. Chem.-hygien. Abt. Städt. hygien. Inst. Frankrt a. M.) SCHÖNFELD.

A. Sander, *Eine neue Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Thiosulfat ben Sulfid und Bemerkungen über die Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfit, sulfit und Sulfid.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 9; C. **1915**. I. 345.) *$HgCl_2$* agiert mit *Na_2S* nach der Gleichung:

$$3HgCl_2 + 2Na_2S = 4NaCl + (2HgS \cdot HgCl_2) \text{ (I.)}.$$

$Na_2S_2O_3$ setzt sich dagegen mit überschüssigem $HgCl_2$ in folgender Weise u

$$2Na_2S_2O_3 + 3HgCl_2 + 2H_2O = 2Na_2SO_4 + 4HCl + (2HgS \cdot HgCl_2)\ (II.).$$

Durch Titration der HCl kann man also die Menge des im Gemisch v *Sulfid und Thiosulfat enthaltenen Thiosulfats bestimmen.* Durch Titration mit ermittelt man den Gehalt an $Na_2S_2O_3 + Na_2S$. Eine zweite Probe versetzt m mit überschüssigem $HgCl_2$, schüttelt um, bis der schwarzbraune Nd. rein weiß g worden ist, gibt NH_4Cl zu u. titriert die gebildete S. mit $^1/_{10}$-n. NaOH u. Meth orange. Mit Hilfe dieser Umsetzung konnte nachgewiesen werden, daß Na_2S si bei längerem Aufbewahren zu $Na_2S_2O_3$ oxydiert. — *Best. von Thiosulfat neb Sulfit.* Bei der Nachprüfung der Methode von BODNAR (Ztschr. f. anal. Ch. 5 37; C. **1914**. I. 184) erhielt Vf. befriedigende Werte, doch ist die Methode zie lich zeitraubend. Rascher kommt man zum Ziel, wenn man sich des $HgCl_2$ b dient; das Sulfit und Thiosulfat werden zusammen mit J titriert; in einer zweit Probe bestimmt man mit NaOH die nach Zusatz von $HgCl_2$ aus dem Thiosulf gebildete S. — *Nachweis von Bisulfit u. Sulfit.* Die Sulfitlsg. wird mit Methyloran gefärbt und dann mit $HgCl_2$ versetzt; eine Rotfärbung zeigt Bisulfit an. Trü sich die Lsg. zugleich milchig, so ist das Sulfit durch Thiosulfat verunreinigt. Z *Best. von Bisulfit neben Sulfit* titriert man die Lsg. mit Jod; eine zweite Pro versetzt man mit $HgCl_2$ u. titriert die gebildete S. mit NaOH. Der Alkaliverbrau mal 2 gibt die für das Bisulfit verbrauchte Jodmenge. — *Best. von Thiosulf neben Sulfid und Sulfit.* 1. 10—20 ccm der Lsg. läßt man zu einem gemessen Vol. $^1/_{10}$-n. Jodlsg., die mit 5—10 ccm $^1/_{10}$-n. HCl angesäuert wurde, fließe Durch Zurücktitrieren mit Thiosulfat ermittelt man den Gehalt der Lösung $Na_2S + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$ (= A). 2. In der gleichen Lsg. bestimmt man, dur Titration mit NaOH und Methylorange den aus dem Sulfit gebildeten HJ und mittelt so (nach Abzug der zugesetzten HCl) die vom Sulfit verbrauchte Jodmen (= B). 3. Eine zweite Probe wird nach Zusatz von $HgCl_2$, Umschütteln, Zuga von NH_4Cl und Methylorange mit $^1/_{10}$-n. NaOH auf Gelb titriert. Na_2SO_3 reagie mit $HgCl_2$ nach der Formel: $Na_2SO_3 + HgCl_2 = NaCl + ClHg \cdot SO_3Na$ (III Alle 3 Salze (vgl. I. u. II.) reagieren mit $HgCl_2$ unter B. von komplexen Hg-Verb von denen I. u. II. in W. unl., III. in W. l. ist. Zur Neutralisation der aus de Thiosulfat gebildeten HCl ist doppelt soviel Alkali (= C) erforderlich, als bei d ersten Titration Jod für $Na_2S_2O_3$ verbraucht wurde. Der Jodverbrauch für Na_2S = C/2, für das Sulfit = B, für das Sulfid = A—(B + C/2). Die Methode i auch bei Ggw. von CO_2 anwendbar; eine Probe der Lsg. wird mit HCl u. Meth orange auf neutral titriert. Hierbei wird der H_2S des Sulfids in Freiheit gese und Sulfit in Bisulfit übergeführt. Entsprechend dem Carbonatgehalt ist der Jo lösung mehr HCl zuzusetzen. Die Probe, in der das Thiosulfat allein mit Hg bestimmt werden soll, muß vorher mittels $CdSO_4$ von Carbonat befreit werde (Chem.-Ztg. **39**. 945—47. 11/12. 1915. Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. Tech Hochschule. Darmstadt.) SCHÖNFELD.

L. W. Winkler, *Bestimmung des Broms und Jods in Gegenwart von Chloride* Das Verf. der *Brombest.* beruht auf der Abscheidung von Br aus der sauren Ls der Bromide durch *$KMnO_4$*. Wird zu einer sd. schwefelsauren Lsg. eines Brom $KMnO_4$ geträufelt, so läßt sich die Endreaktion scharf beobachten, da die ros rote Farbe nach Zers. des Bromids langsam verblaßt. Das Verf. eignet sich au zur Best. des Bromidgehalts in *KBr* und *NaBr*. Ist neben Br viel Cl (nicht me als das 25-fache des Br) zugegen, so empfiehlt sich folgende Arbeitsweise (s. Fig. Man gibt in den Destillierkolben 100 ccm der mit 25 ccm 50%ig. H_2SO_4 angesäuert

sg. und läßt aus der Meßröhre $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ zufließen. Nach jedem Permanganatsatz (bei der endgültigen Best. je 0,1 ccm, beim orientierenden Vers. je 1 ccm MnO_4) läßt man 2—3 ccm abdestillieren. Das Destillat ist nach der Zers. des romids farblos. 100 ccm der Fl. dürfen bei diesem Verf. nicht mehr als 100 mg l′ enthalten, andernfalls dest. nicht Br, sondern Chlorom über. Die $KMnO_4$-Lsg. bereitet man mit einer Lsg. on 250 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ in 1 l W. Von einem Gemisch on Alkalichlorid u. -bromid benutzt man eine $1^0/_{00}$ig. Lsg. ir Best. — Sind auch *Jodide* zugegen, so läßt sich mit esem Verf. einzeln sowohl J wie Br bestimmen. Annglich geht J über, das sich zu Kryställchen verdichtet, id das Destillat ist bräunlich gefärbt, um vorübergehend rblos und bei der Dest. des Br gelblich zu werden. as Verf. ist aber in Ggw. von Jodiden langwierig. — t sehr wenig Br neben sehr viel Cl zugegen, wie im eerwasser, in Quellsalzen usw., so muß vor der Best. des : dieses erst angereichert werden. Das Anreichern erlgt folgendermaßen (vgl. Fig. 3). 100 ccm des W., bezw. ne 5—$10^0/_0$ig. Lsg. des Quellsalzes werden im Destillierlbchen mit HCl angesäuert, dann fügt man 25 ccm SO_4 hinzu. Bei chloridarmen Wässern löst man 1 g aCl in der Fl. Der Schliff wird mit sirupdicker H_3PO_4 gedichtet. In die Vorlage (Erlenmeyerkölbchen) gibt m 5 ccm W. und 1 ccm schweflige Säure. Nach Erzen und Vertreiben der Luft läßt man die $KMnO_4$g. eintröpfeln. Man destilliert ca. 25 ccm Flüssigkeit und verwendet einen $KMnO_4$-Überschuß. Die in 100 ccm Fl. enthaltene Clnge soll 1—5 g betragen. Bei jodreichen Wässern muß die Hauptmenge des ds mit $FeCl_3$ entfernt werden: die neutralisierte Probe wird mit 5 ccm H_2SO_4 gesäuert; nach Zugabe von 5 ccm $FeCl_3$ (5 g zu 100 ccm) werden 5 ccm abdest., rauf das Anreichern erfolgen kann. Das HBr und H_2SO_3 enthaltende Destillat rd im Destillierkolben auf ca. 120 ccm verd., 5 ccm H_2SO_4 und Bimsstein zusetzt, worauf 20 ccm abdestilliert werden. Ist jetzt die Fl. frei von SO_2, so gibt n 20 ccm H_2SO_4 hinzu und bestimmt das Br nach einem der folgenden Verff.: Das Br-haltige Destillat wird in H_2O_2 geleitet. In die Vorlage gibt man cm CO_2-freies W., 2—3 ccm Perhydrol, läßt nach Vertreiben der Luft $KMnO_4$ den Kolben fließen und dest. mit kleiner Flamme 10—15 ccm über. Man läßt lange $KMnO_4$ zufließen, bis die gelbliche, durch Kochen wieder entfärbte Fl. rosarote Farbe 2—3 Min. lang behält. Im Destillat kann das als HBr vorgende Br folgendermaßen bestimmt werden. a. Acidimetrisch. Die Fl. wird h Zusatz von Methylorange mit Kalkwasser bis zur Orangefärbung titriert; nach gabe von Methylrot tröpfelt man Kalkwasser bis zur Gelbfärbung. b. Mit NO_3. Die mit Kalkwasser titrierte Fl. wird mit überschüssigem Kalkwasser setzt, auf 100 ccm verd. und nach Mohr mit $^1/_{20}$-n. $AgNO_3$ (gegen K_2CrO_4) iert. c. Gravimetrisch. Die mit $AgNO_3$ titrierte Fl. wird mit HNO_3 angert, mit einigen Tropfen $AgNO_3$ versetzt, im Dunkeln bis zum Aufhören der Entw. erwärmt usw. Das Wägen des AgBr erfolgt besser nicht nach Erhitzen Tiegel, sondern nach zweistündigem Trocknen im Luftbade bei 150°. Der Nd. samt Filter und Trichter wird in einem passenden Wägegläschen getrocknet. Diese Ausführung der *Gewichtsanalyse* kann in allen Fällen verwendet werden, wo der Nd. nach dem Trocknen bei 100—150° eine genau bestimmte Zus. hat; sie ist der üblichen vorzuziehen. Die unter a., b., c. angegebenen Verff. eignen

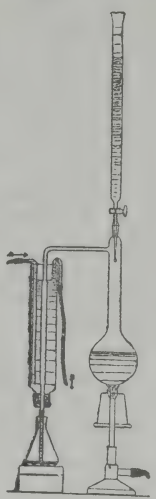


Fig. 3.

sich u. a. zur *Brombest. in Meerwasser* (unter Verwendung von 500 ccm) und in d *Kaliendlauge* (10 ccm werden auf 100 verd.).

Für *Mineralwasser* und *Quellsalze* eignen sich folgende Verff.: 2. Das Br-haltig Destillat wird in Lauge (5—10 ccm n. NaOH) geleitet; man arbeitet dann w sub 1 angegeben. a) Jodometrische Best. Man gibt in die alkal. Fl. (20 b 30 ccm) 0,2 g KJ, säuert mit n. HCl an, läßt 15 Min. im Dunkeln stehen un titriert mit $^1/_{100}$-n. $Na_2S_2O_3$. b) Bromometrische Best. Man gibt in die alk Fl. einige ccm reinen CCl_4 (zwecks *Reinigung* wird 1 l CCl_4 mit 20 ccm Bro wasser einen Tag am Licht stehen gelassen. Nach Zugabe von 1 g gel. KJ titrie man mit Thiosulfat, bis der CCl_4 farblos geworden ist. Nach Trocknen üb Na_2SO_4 wird der CCl_4 destilliert), säuert mit rauchender HCl an, schüttelt dur und läßt 15 Min. stehen. Nun läßt man $^1/_{100}$-n. As_2O_3 (0,4948 g As_2O_3 in 10 cc n. NaOH werden mit 5 ccm 50%ig. H_2SO_4 in W. auf 1000 ccm ergänzt; die Ls verändert sich nicht beim Stehen) zutropfen, bis der CCl_4 blaßgelb geworden i gibt 2—3 Tropfen gesättigte wss. Jodlsg. hinzu u. titriert auf farblos; der nächs Tropfen As_2O_3 muß den CCl_4 rot färben. — Das genaueste Verf. zur Best. klein Brommengen ist 2 b. In 100 g *Karlsbader Sprudelsalz* wurden 27,11 mg gefunden. *Best. des Jods.* 1. Best. in l. Jodiden. In eine Glasstöpselflasche gi man 50 ccm Jodidlsg., 25 ccm CCl_4, 0,5 ccm 10%ig. HCl und 2 Tropfen 1%i $NaNO_2$. Nach $^1/_2$ Stde. gibt man 1 g Harnstoff und bestimmt nach 1 Stde. d Jod mit Thiosulfat. Die Lsg. soll in 1 l 20—1000 mg J′, höchstens 25 g Cl′ u 1,5 g Br′ enthalten. Ist in der Lsg. neben J nur Cl, bezw. bis 0,1 g Br enthalte so kann man von Anfang an 1 g Harnstoff zugeben, mit 5 ccm HCl ansäuer 5 Tropfen $NaNO_2$ zugeben und nach $^1/_4$ Stde. titrieren. Carbonate, Sulfate u Nitrate stören nicht; das Verf. eignet sich besonders zur *Gehaltsbest. von KJ u NaJ.* — 2. Das *Verf.* von GRANGE, bezw. FRESENIUS wurde in folgender Wei verbessert: In ein Schüttelgefäß (s. im Original), bestehend aus einem Scheid trichter von 150—200 ccm, dessen Ausflußrohr zu einer 10 cm langen und 1 b 2 mm dicken Röhre ausgezogen ist, saugt man CCl_4 ein und gibt 100 ccm der I hinzu. Nach Ansäuern mit 1 ccm HCl (CO_2 wird nach Titration mit H_2SO_4 n Luft vertrieben), Zugabe von 5 Tropfen $NaNO_2$, Schütteln usw. wird der CCl_4 a gelassen und die Fl. mit CCl_4 nachgewaschen. In die zum Sammeln des C dienende Flasche gibt man vorher 5 ccm W., 0,1 g Harnstoff und 5 Tropfen H Nach 15 Min. titriert man mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfat; Genauigkeitsgrenze 1 mg J. D Verf. bewährt sich am besten bei der Unters. reiner Salzlsgg. — Das Verf. d Vfs. zur *Best. sehr geringer Jodmengen* (vgl. v. WESZELSZKY, Ztschr. f. anal. C **39**. 81; C. **1900**. I. 1139), das sich insbesondere zur *Jodbest. in Mineralwass* eignet, wurde folgendermaßen verbessert. 100 ccm des klaren W. werden n H_2SO_4 neutralisiert und mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. HCl angesäuert. Nach Zugabe von bis 3 ccm Chlorwasser, wodurch Jodsäure gebildet wird, gibt man einige Stückch isländischen Kalkspats hinzu und kocht die Fl. während 10 Min. Die Abwesenh von freiem Cl oder Br wird durch Zugabe von 1 Tropfen Methylorange festgestel Wird dieses zerstört, so kocht man noch 5 Min. Nach Zugabe von 5 ccm H_3P (25%) uud 0,2 g KJ und nach $^1/_4$-stdg. Stehen wird mit Thiosulfat titriert. I der Jodgehalt sehr gering, so wird das alkal. gemachte W. vor der Best. ei gedampft. (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 477—80. 30/11. 494—96. 7/12. [28/9.] 191 Budapest.)

SCHÖNFELD.

M. Lehmann, *Zur chemischen Bewertung des Vanillins.* Es wird auf ve schiedene Mängel der Methode von SACHER (vgl. Deutsche Parfümerie-Zeitung 187; C. **1915**. II. 1027) hingewiesen. (Deutsche Parfümerie-Zeitung **1**. 288—8 15/11. 1915.)

SCHÖNFELD.

J. F. Sacher, *Zur chemischen Bewertung des Vanillins.* Erwiderung an LEHMANN (vorstehendes Ref.). (Deutsche Parfümerie-Zeitung **1**. 289. 15/11. 1915.) SCHÖNFELD.

Methodi Popoff und **Stephan Konsuloff**, *Serologische Untersuchungen über pflanzliche Öle. (Präcipitinreaktion.)* Vorläufige Mitteilung. Erdnuß- und Sesamsamen wurden nach Waschen mit A. und Ä. zermahlen und mit physiologischer NaCl-Lsg. extrahiert. Nach intraperitonealer Behandlung von Kaninchen mit diesen Extrakten wirkte das Blutserum der Tiere stark präcipitierend auf Emulsionen der Antigene in der Art, daß Beimischungen von Erdnuß-, bezw. Sesamöl zu Olivenöl auf diesem Wege leicht nachgewiesen werden konnten. Entsprechende Verss. sind für Helianthus- und Baumwollöl in Vorbereitung. Auch für äth. Öle, die zur Verfälschung von Rosenöl Verwendung finden, wurden Verss. angestellt, obwohl das Fehlen von Eiweiß, durch das die Differenzierung der Präcipitinreaktion nach der geltenden Anschauung bedingt wird, in diesen auf dem Wege der Dest. gewonnenen Ölen von vornherein einen diagnostischen Wert der betreffenden Sera fraglich erscheinen ließ. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 658—59. 10/12. April] 1915. Sofia.) SPIEGEL.

Daniel, *Zur Untersuchung von Trübungen in Branntweinen.* Sie sind vielfach und bei Branntweinen, die Zuckercouleur enthalten, fast immer auf die Härte des verwendeten W. oder auf zu großen Säuregehalt der Essenzen zurückzuführen. Es empfiehlt sich vorherige Enthärtung des W. u. Prüfung von Couleur und Essenzen. (Chem.-Ztg. **39**. 928. 4/12. 1915.) RÜHLE.

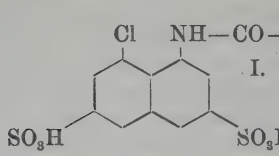
Gertrud Nachmann, *Die Differenzierung der Pneumokokken und Streptokokken durch Optochin.* Pneumokokken u. mucöse Streptokokken werden durch Optochin noch in hohen Verdünnungen — 1 : 200 000—1 : 500 000 — im Wachstum gehemmt, gewöhnliche Streptokokken, Meningo- u. Gonokokken und meningokokkenähnliche Stämme erst durch höhere Konzentrationen — 1 : 10000 oder 1 : 5000. Die Konzentration 1 : 100 000 ist daher zur Differenzierung beider Gruppen verwendbar. Immerhin fanden sich vereinzelt Stämme, die sich bezgl. des Tierverss. und auf der Blutplatte wie Pneumokokken verhielten, gegenüber cholsaurem Na und Optochin aber wie Streptokokken. Wahrscheinlich liegen hier Übergänge zwischen beiden Gruppen vor. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 198—203. 29/11. 1915. Berlin. Bakteriolog. Abt. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) SPIEGEL.

Patente.

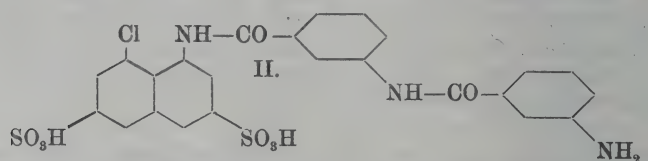
Kl. 12o. Nr. 289107 vom 12/4. 1914. [7/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 278122; frühere Zus.-Patt.: 284938, 288272 und 288273; C. **1915**. II. 1224)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen der Naphthalinreihe*, darin bestehend, daß man an Stelle der in der Aminogruppe durch Aminoacidylreste substituierten Naphthylamin- oder 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren die entsprechenden, von substituierten Naphthylaminsulfosäuren oder 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren sich ableitenden Aminoacidylderivate mit Phosgen behandelt, oder daß man die nach dem Verf. des Hauptpatents und seiner Zusätze 284938 (C. **1915**. II. 293) und 288272 erhält-

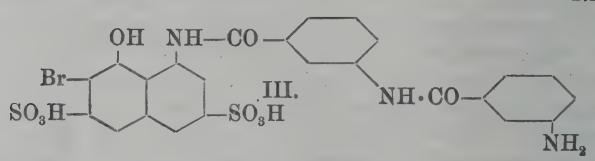
lichen, Hydroxylgruppen enthaltenden Harnstoffe der Einw. alkylierender Mitt unterwirft. Die zur Verwendung gelangenden Ausgangsprodd. bilden saure un neutrale Natriumsalze, von denen die letzteren meist leichter l. sind. Beim D azotieren liefern sie gelbe Diazoverbb beim Kuppeln derselben mit 2-Napl thol-3,6-disulfosäure orange bis orang rote Azofarben. Die Harnstoffe bilde meist weiße Pulver, die sich aus ihr wss. Lsg. aussalzen lassen. Die Paten schrift enthält Beispiele für die A wendung der durch Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf *1-Amino-8-chlornaphth lin-3,6-disulfosäure* (erhältlich aus der 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure durch Ersa der Aminogruppe durch Chlor und darauffolgende Nitrierung und Reduktion) un Reduktion darstellbaren S. der Konstitution I., ferner der durch zweimalige Ei führung des m-Aminobenzoylrestes in die *1-Amino-8-chlornaphthalin-3,6-disulf säure* erhaltenen S. der Formel II., sowie der durch zweimalige Einführung d m-Aminobenzoylrestes in die *1-Amino-8-oxy-7-bromnaphthalin-3,6-disulfosäure* (e hältlich durch Bromieren der 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure in wss. Lsg. Ggw. von Eisen) darstellbaren S. der Konstitution III. Die gemäß dem Hau



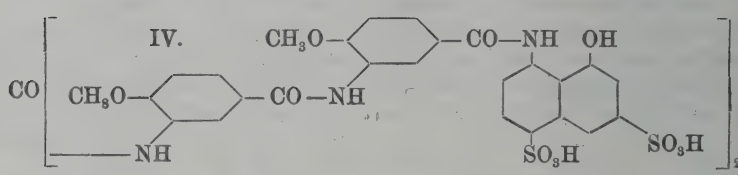
I.



II.



III.



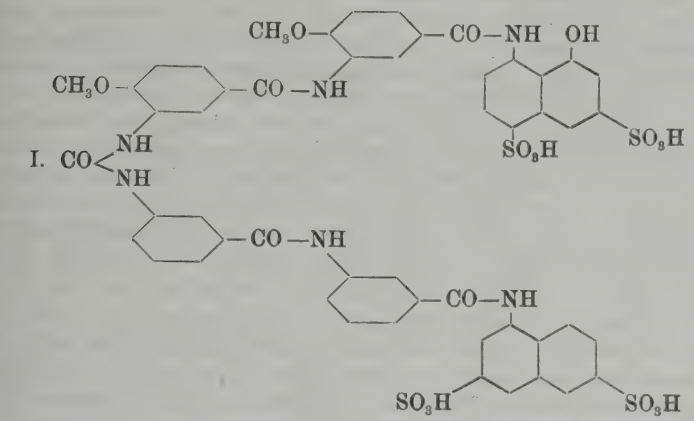
IV.

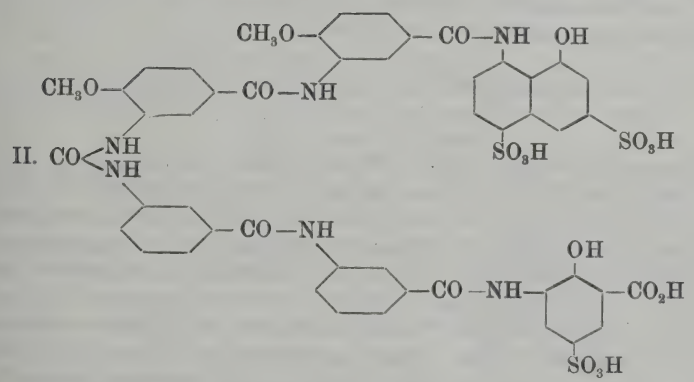
pat. (unter Verwendung der den Aminoanisoylrest zweimal enthaltenden *1,8-Am nonaphthol-4,6-disulfosäure*) erhältlichen Harnstoffsäure der Konstitution IV. wi in alkal. Lsg. so lange mit Dimethylsulfat versetzt, bis eine Probe in sodaalk Lsg. mit Diazoverbb. keinen Farbstoff mehr liefert. Die Prodd. besitzen wertvo therapeutische Eigenschaften.

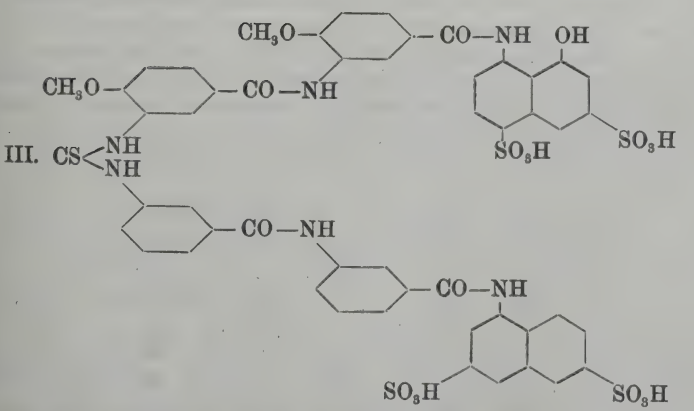
Kl. 12o. Nr. 289163 vom 13/6. 1914. [7/12. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. R, *Verfahren zur Darstellung von gemischten Harnstoffen und Thioharnstoffen c aromatischen Reihe*, darin bestehend, daß man zwei verschiedene, in der Amir gruppe durch Aminoacidylreste substituierte Aminosäuren der aromatischen Reih von denen wenigstens eine der Naphthalinreihe angehört, in molekularem V hältnis mit Phosgen oder Thiophosgen, oder deren Ersatzmitteln, behandelt. Das neutrale Natriumsalz der *Harnstoffsulfosäure I.* ist ein schwach rötlich

Pulver, in W. ll., durch A. fällbar; gibt mit Diazosulfanilsäure einen klaren, blauroten Farbstoff. Das neutrale Natriumsalz der *Harnstoffsulfosäure* (II.) ist bräunlichgelb, in k. W. l., in h. W. ll.; gibt mit Diazobenzol und Diazosulfanilsäure klare, blaustichig rote Farbstoffe. Das neutrale Natriumsalz der *Thioharnstoffsulfosäure*







(I.) ist hellgelb, in k. W. ll., durch Kochsalz und A. fällbar; gibt mit Diazosulfilsäure einen klaren, blauroten Farbstoff.

Kl. 12o. Nr. 289270 vom 3/5. 1914. [29/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 278122; frühere Zus.-Patt. 284938, 288272, 288273 und 289107; vgl. S. 271.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen der Naphthalinreihe.* Es wurde gefunden, daß man in den Harnstoffen des Hauptpat. und seiner früheren Zusätze die Aminoacidylreste der Benzolreihe auch ganz oder teilweise durch Aminoacidylreste anderer Ringsysteme, z. B. durch den Aminonaphthoylrest, ersetzen kann, und daß man auch an Stelle der den Harnstoff bildenden CO-Gruppe die CS-Gruppe einführen kann, ohne daß dadurch die wertvollen Eigenschaften der Prodd. verloren gehen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der durch Einw. von 1-Nitronaphthalin-5-sulfochlorid auf 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure und nachfolgende Reduktion darstellbaren S., sowie der durch Einw. von Nitroanisoylchlorid auf 1,5-Aminonaphthoyl-1-amino-8-naphthol-4,6-disulfosäure u. darauffolgende Reduktion erhaltenen S. zur Darst. der Harnstoffe und der durch zweimalige Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure und darauffolgende Reduktion erhaltenen S., der durch Einw. von m-Nitrobenzolsulfochlorid auf p-Aminobenzoyl-1-naphthylamin-3,6-disulfosäure und folgende Reduktion dargestellte S., sowie der durch zweimalige Einw. von Nitroanisoylchlorid auf 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure und folgende Reduktion erhaltenen S. in die Thioharnstoffe. Die Harnstoffe und Thioharnstoffe sind weiße bis braune Pulver, die aus ihren wss. Lsgg. mit Kochsalz abgeschieden werden können.

Kl. 12o. Nr. 289271 vom 3/5. 1914. [16/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 278122; frühere Zus.-Patt. 284938, 288272, 288273, 289107 und 289270; s. vorst. Ref.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen und Thioharnstoffen der Naphthalinreihe* darin bestehend, daß man an Stelle der aminoacidylierten 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren andere aminoacidylierte Aminonaphtholsulfosäuren in Harnstoffe oder Thioharnstoffe überführt. Die Prodd. zeigen, bei relativer Unschädlichkeit gegenüber dem Organismus des Wirtes, eine kräftig abtötende Wirkung auf Blutparasiten. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der *p-Aminobenzoyl-2-amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure*, der *5-Aminonaphthoyl-2-amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure*, sowie der durch zweifache Einführung des Aminoanisoylrestes in die 1-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure erhaltenen S. — Die zur Darst. der Harnstoffe u. Thioharnstoffe benutzten Ausgangsmaterialien bilden sowohl saure wie neutrale Natriumsalze; die letzteren sind im allgemeinen leichter l. Beim Diazotieren erhält man gelbe Diazoverbb., die, mit R-Salz gekuppelt, orange bis orangerote Azofarbstoffe liefern. Die Harnstoffe und Thioharnstoffe stellen weiße, gelbe bis bräunliche Pulver dar, die aus ihren wss. Lsgg. durch Kochsalz abgeschieden werden können.

Kl. 12o. Nr. 289272 vom 13/5. 1914. [29/12. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 278122; frühere Zus.-Patt. 284938, 288272, 288273, 289107, 289270 und 289271; s. vorst. Reff.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen und Thioharnstoffen der Naphthalinreihe.* Es wurde gefunden, daß man auch zu Harnstoffen von therapeutisch wertvollen Eigenschaften gelangt, wenn man an Stelle der in dem Hauptpatent und seinen Zusätzen als Ausgangsmaterial dienenden, in der Aminogruppe durch Aminoacidylreste substituierten Naphthylaminsulfosäuren und deren Derivate die entsprechenden SS. verwendet, bei deren Herst. die bisher benutzten Nitroacidylhalogenide ga-

oder teilweise durch Nitrophenylharnstoffchlorid ersetzt sind. Zur Herst. derartiger, den Aminophenylharnstoffrest enthaltenden SS. kann man auch von den gemischten Harnstoffen ausgehen, die man dadurch erhält, daß man Acidylphenylendiamine einerseits und Aminonaphthalinsulfosäuren und ihre Abkömmlinge andererseits in molekularem Verhältnis mit Phosgen behandelt und dann den Acidylrest verseift.

Kl. 12q. Nr. 289454 vom 15/11. 1912. [28/12. 1915].

Hirsch Pomeranz, Coesfeld i. Westf., *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Aminonitroverbindungen und ihren Substitutionsprodukten* aus den entsprechenden Di- und Polynitroverbb., darin bestehend, daß man in ein Gemisch des betreffenden Nitrokörpers mit Eisenspänen und W. gasförmige schweflige S., bis zur vollständigen oder nahezu vollständigen Auflösung des Eisens, in der Wärme einleitet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol* aus *2,4-Dinitro-1-oxybenzol*, von *m-Nitranilin* aus *m-Dinitrobenzol* und von *Nitrotoluidin* ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) aus *2,4-Dinitro-1-methylbenzol*.

Kl. 18a. Nr. 289727 vom 18/1. 1914. [14/1. 1916].

Det Norske Aktieselkapet for Elektrokemisk Industri, Kristiania, Norwegen, *Verfahren zur Verhinderung des Zerfallens von Eisenerz und Eisenerzbriketts unter der Einwirkung heißer kohlenoxydhaltiger Gase während der Verhüttung.* Die Erze, bezw. Erzprodd. werden mit einer ganz geringen Menge von solchen Salzen oder Basen behandelt, die geeignet sind, die B. einer dünnen, glasurähnlichen Umhüllung um die Erzteilchen herbeizuführen, ohne in anderer Weise die Vorgänge während der Verhüttung zu beeinflussen. Von besonders guter Wirkung ist das Chlornatrium.

Kl. 18c. Nr. 289766 vom 30/3. 1913. [15/1. 1916].

Wilhelm Möllhoff, Neuenrade b. Altena i. W., *Verfahren des ununterbrochenen Blankglühens von Eisen- und Metallwaren in einem gasdicht geschlossenen, während des Glühens mit reduzierenden (brennbaren) Gasen gefüllten Raum.* Die den ganzen, ungeteilten Ofenraum ausfüllenden brennbaren Gase werden vor Öffnen des Ofens zum Aus- und Einfahren des Glühgutes durch Einführen inerter Gase indifferent gemacht und während des Aus- und Einfahrens indifferent gehalten, worauf nach dem Schließen des Ofens brennbare Gase unter Ausblasen der indifferenten Gase wieder zugeführt werden.

Kl. 22h. Nr. 289655 vom 1/8. 1914. [12/1. 1916].

Chemische Fabrik Flörsheim, H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung trocknender Öle aus den hochsiedenden Teilen von Terpentinölrückständen*, o z. B. der bei der Verarbeitung von Terpentinöl auf künstlichen Campher, Terpineol u. dgl. verbleibenden Rückstände, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach Entfernung der leichter flüchtigen Bestandteile verbleibenden hochsd. Rückstände unter Erwärmen Luft oder andere oxydierende Gase oder Gasgemische durchleitet. Die Prodd. können z. B. in der Lack-, Firnis-, Farb- und Linoleumindustrie für Anstrich-, Isolier- u. Imprägnierzwecke, sowie als Ersatz für Leinöl, Holzöl u. dgl. Verwendung finden.

Kl. 26d. Nr. 289694 vom 3/4. 1914. [13/1. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Beseitigung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen mit Hilfe von Kupferoxydulverbindungen in eisernen Apparaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man ammoniakal. Kupferoxydullsgg. verwendet, die kein oder doch nur wenig Halogen enthalten. Von be-

sonderem Wert ist das Verf. für die Entfernung kleiner *Kohlenoxyd*mengen aus *Wasserstoff*. Eine geeignete Lsg. erhält man beispielsweise, wenn man Kupferoxydul mit Ammoniumcarbonat u. wss. Ammoniak, gegebenenfalls unter geringem Luftzutritt, rührt. Oder man kann Kupferhydroxyd in Ammoniak lösen und mit Zementkupfer schütteln, oder ammoniakal. Kupferoxydullsgg. unter Benutzung organischer SS., bezw. deren Salze herstellen, indem man z. B. 40 Tle. Kupferoxydul mit 100 Tln. Ammoniumformiat und 30 Tln. 25%ig. Ammoniak zusammenbringt. Eine weitere Darstellungsweise einer die eisernen Apparate nicht angreifenden Lsg. besteht darin, daß man Zementkupfer mit einer Lsg. von Ammoniak und Ammoniumcarbonat unter Zuführung bemessener, d. h. auf die Überführung in Oxydul gerichteter Mengen Luft oder noch besser Sauerstoff, gegebenenfalls unter Erwärmen, in Rk. treten läßt.

Kl. 30h. Nr. 289620 vom 31/7. 1913. [8/1. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 229306; **C. 1911. I.** 184.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung anorganische Kolloide enthaltender Salbenpräparate.* Nach Patent 268311 (**C. 1914. I.** 319) erhält man durch Einverleibung der Lsgg. von Salzen des zweiwertigen Platins oder Palladiums in Wollfett oder die daraus durch Verseifung darstellbaren Wollfettalkohole und Zusatz von Alkalicarbonat oder Seifenlsg. kolloidale Hydroxydule bezw. Seifen dieser Metalle enthaltende Salbenkörper. Nach diesem Verf. können nicht nur die kolloidalen Hydroxydule oder Seifen des Platins oder Palladiums, sondern auch die der übrigen Metalle der Platingruppe, wie des Rutheniums, Iridiums, Osmiums oder Rhodiums hergestellt u. in Salbenkörper einverleibt werden.

Kl. 39b. Nr. 289565 vom 9/12. 1911. [7/1. 1916].

Max Thiele, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer dauernd modellierfähig bleibenden Masse*, darin bestehend, daß man das aus Phenol, Paraform, Borsäure und Weinsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von A., durch Erhitzen auf Tempp. bis 100° erhaltene Zwischenprod. nach Zusatz von Paraform und Borax mit SS. behandelt und diese nachträglich wieder durch Auswaschen entfernt.

Kl. 39b. Nr. 289597 vom 13/2. 1915. [7/1. 1916].

Hans Blücher, Leipzig-Gohlis, und **Ernst Krause**, Berlin-Steglitz, *Verfahren zur Herstellung horn- oder hartgummiähnlicher Massen aus Hefe mit oder ohne Zusatz anderer Substanzen und Formaldehyd.* Die mit Formaldehyd behandelten Hefemassen werden soweit wie möglich entwässert, gegebenenfalls zerkleinert und dann unter Erwärmung gepreßt.

Kl. 40a. Nr. 289720 vom 7/6. 1912. [14/1. 1916].

E. Fleischer, Dresden, und **Bunzlauer Werke, Lengersdorff & Co.**, Bunzlau i. Schl., *Verfahren der Gewinnung von Zink durch Einleiten heißer reduzierender Gase von mindestens der Verdampfungstemperatur des Zinks in das Gemisch von Erz und Kohle*, dadurch gekennzeichnet, daß die Temp. des Gases mindestens 1000° beträgt.

Kl. 42k. Nr. 289557 vom 25/12. 1914. [4/1. 1916].

Leo Pinagel, Aachen, *Verfahren zur Ermittlung der Widerstandsfähigkeit von Geweben gegen Verschleiß*, wobei der zu untersuchende Gewebestreifen eine hin- und hergehende Bewegung zum Schleiforgan ausführt. Das Schleiforgan macht gleichzeitig eine hin- und hergehende Bewegung quer zur Bewegungsrichtung des Gewebestreifens.

Schluß der Redaktion: den 24. Januar 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 7.** **16. Februar.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. P. Jorissen und **J. A. Vollgraff**, *Die Umwandlung der chemischen Elemente. II.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 151; C. **1915**. I. 1292.) Vff. versuchten, durch Bestrahlung von Bi mittels Kathodenstrahlen Tl zu erhalten. Indes wird nur eine spektroskopisch nachweisbare Spur von Tl erhalten, die aber bereits in dem unbestrahlten Präparat enthalten ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 557—60. 26/11. [Juni] 1915. Leiden.) BYK.

K. Fajans, *Das periodische System der Elemente, die radioaktiven Umwandlungen und die Struktur der Atome.* Eine zusammenfassende Bearbeitung der in der Überschrift genannten Fragen. (Physikal. Ztschr. **16**. 456—86. 15/12. [20/11.] 1915.) BUGGE.

K. Fajans, *Zur Frage der isotopen Elemente. II.* (Vgl. I.: Physikal. Ztg. **15**. 935; C. **1915**. I. 286.) Vf. gibt in Übereinstimmung mit v. HEVESY und PANETH Physikal. Ztschr. **16**. 45; C. **1915**. I. 651) zu, daß die von ihm früher vertretene Auffassung, eine definierte Potentialdifferenz stelle sich beim Eintauchen eines Metalles in die Lsg. eines Isotopen erst nach erfolgter gleichmäßiger Verteilung der beiden Elemente zwischen der äußeren Metallschicht und der Lsg. ein — unberechtigt war. Dieser Irrtum ändere aber nichts an der Berechtigung der Kritik des Vf. an der von v. HEVESY und PANETH vertretenen allgemeinen Auffassung der Isotopen. Einzelheiten der Polemik siehe Original. (Physikal. Ztschr. **17**. 1 bis 4. 1/1. 1916. [6/10. 1915].) BUGGE.

G. v. Hevesy und **F. Paneth**, *Zur Frage der isotopen Elemente. III.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach Ansicht der Vff. verschwindet damit, daß FAJANS seine Anschauung über die Definiertheit des von ihnen gemessenen Elektrodenpotentials geändert hat, der einzige sachliche Gegensatz zwischen den beiderseitigen Auffassungen. Hinsichtlich der Bedeutung dieses Punktes, den FAJANS nur für „eine elektrochemische Spezialfrage“ hält, sind Vff. anderer Meinung. (Physikal. Ztschr. **17**. 5—6. 1/1. 1916. [9/11. 1915].) BUGGE.

E. J. Schaeffer, **M. G. Paulus** und **Harry C. Jones**, *Untersuchung der Absorptionsspektra wässeriger Lösungen mehrfach und einfach gewässerter Salze mit Hilfe des Radiomikrometers.* (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 561—93. — C. **1914**. II. 1.) BYK.

P. Ehrenfest, *Über die kinetische Interpretation des osmotischen Druckes.* Die Ableitung erfolgt unter Benutzung des Virialtheorems aus der Wärmebewegung der gel. Moleküle, der Kohäsion des Lösungsmittels und den Attraktionskräften zwischen Lösungsmittel und gel. Substanz. (Ann. der Physik [4] **48**. 369—74. 9/10. [3/9.] 1915.) BYK.

P. Ehrenfest, *Die Capillaritätstheorie der Krystallgestalt.* Vf. gibt eine geometrisch-physikalische Deutung der Capillaritätskonstante für ein spezielles Molekularschema. Die Oberflächenenergie ergibt sich dabei als stetige Funktion der Orientierung und liefert demnach ein Polyeder als Gleichgewichtsform. Dabei wird die Rolle der krystallographisch vizinalen Flächen erörtert. (Ann. der Physik [4] **48**. 360—68. 29/10. [3/9.] 1915.) Byk.

H. Nordenson, *Die Bedeutung des Lichtes für die Stabilität kolloider Lösungen.* Die koagulierende Wrkg. des Lichtes, sowie der Radium- und Röntgenstrahlen wurde nach einer Prüfung früherer Resultate an *Goldsolen* ultramikroskopisch und spektrophotometrisch verfolgt und mit der Wrkg. gewisser im Licht entstehender Verbb. näher verglichen. Die Veränderungen der Ladungen der Partikeln wurden im elektrischen Felde ultramikroskopisch geprüft. Dabei ergab sich, daß das Licht auf Metallkolloide eine langsam koagulierende Wrkg. ausübt, die der eines schwachen Elektrolyts sehr ähnlich ist. Die für deutliche Wrkg. erforderlichen Lichtmengen sind sehr groß. Die disperse Phase, das Au, erleidet im Licht keine chemische Umwandlung. Die Lichtwrkg. ist auch nicht auf chemische Umwandlungen im Dispersionsmittel und dadurch erzeugte neue Verbb. zurückzuführen. Die Wrkg. findet nur statt, wenn das Kolloid gerade während der Bestrahlung im Dispersionsmittel anwesend ist. Die Wrkg. ist von der Ladung der Teilchen unabhängig. Ultraviolette Strahlen und β-Strahlen wirken beide sowohl auf positive wie auf negative Teilchen ein. Der Vorgang kann deswegen weder als eine lichtelektrische Elektronenemission, noch durch die Zufuhr gewisser Ladungen erklärt werden. In allen Fällen ist die Lichtkoagulation von einer Verminderung der totalen Ladung des Kolloids begleitet. (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 603—27. 26/11. [Juni] 1915. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) Byk.

Johanne Christiansen, *Hydrate von Alkoholen und Fettsäuren. Balloelektrische Untersuchung.* (Vgl. C. Christiansen, Ann. der Physik [4] **40**. 107; C. **1913**. I. 875.) Setzt man zu einer schwach ballonegativen Salzlsg. eine kleine Menge A. oder Fettsäure, so zeigt die Mischung eine sehr starke positive Balloelektrizität. Ein Maximum positiver Balloelektrizität wird bei etwa 9 Vol.-% Äthylalkohol erreicht, dann nimmt die Balloelektrizität wieder ab, bis die Lsg. bei etwa 45 Vol.-% Äthylalkohol balloelektrisch neutral wird. Bei noch größerem Alkoholgehalt wird die Lsg. negativ balloelektrisch. Dieser Neutralitätspunkt heißt balloelektrischer Nullpunkt oder Neutralpunkt. Der Nullpunkt liegt bei desto kleinerem Vol.-% Gehalt an Alkohol, je größer der C-Gehalt des betreffenden Alkohols ist. Berechnet man hieraus, wieviel Mole W. pro Mol A. zugegen sind, so verhalten sich diese für die drei ersten Alkohole, *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propylalkohol*, wie $2:2^2:2^3$. Für *Essigsäure*, *Propionsäure*, *Buttersäure* ist dieses Verhältnis $3:3^2:3^3$. Während bei diesen Verss. das zugesetzte Salz $CaCl_2$ oder NaCl war, wurde außerdem der Neutralpunkt von Äthylalkohol noch mit den Chloriden $MgCl_2$, $BaCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_2$ bestimmt. Zum Schluß gibt Verfasserin theoretische Ausführungen über den Ursprung der Balloelektrizität. (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 628—40. 26/11. [13/6.] 1915. Kopenhagen. Inst. f. allgemeine Pathologie.) Byk.

A. Debierne, *Untersuchungen über die von den radioaktiven Substanzen erzeugten Gase; Zersetzung des Wassers.* Ausführlicher Bericht über die Unterss. des Vf. u. anderer Forscher seit etwa 1905 und anschließende theoretische Betrachtungen; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1264; **150**. 1740; C. **1909**. II. 111; **1910**. II. 547. (Ann. Phys. [9] **2**. 97—127. Aug. 1914.) Bugge.

L. Wertenstein, *Über die Ladung des radioaktiven Rückstoßes.* Vf. bestimmte mit der üblichen Versuchsanordnung (System geeigneter Diaphragmen, Auffangezylinder im hohen Vakuum und in starkem magnetischen Feld) die Ladung der beim Zerfall von Radium C ausgestoßenen Radium D-Atome („α-Strahlen"). In dem äußersten Vakuum, das erhalten werden konnte (0,6 Dynen/qcm), tragen die ausgestoßenen Ra D-Atome keine Ladung. Wächst der Druck, so nehmen sie eine allmählich zunehmende positive Ladung an, die schließlich den Wert der Ladung der α-Teilchen erreichen oder gar übertreffen kann. Im Augenblick ihrer Entstehung sind die Ra D-Atome also nicht geladen; ihre positive Ladung ist nur eine Folge ihrer Zusammenstöße mit den Moll. des umgebenden Gases. Der Druck, bei dem die Rückstoßstrahlung den halben Betrag der α-Strahlen erreicht, u. bei dem infolgedessen jedes Ra D-Atom im Mittel eine Elementarladung annimmt, entspricht einer freien Weglänge der ausgestoßenen Atome, die gleich dem Abstand der Quelle vom Empfänger ist. Diese freie Weglänge ergab sich bei einem Druck von 1 Dyne/qcm zu ungefähr 100 mm; dieselbe Weglänge berechnet sich nach der Hypothese, daß jeder Zusammenstoß zur Entstehung eines Ionenpaares führt, zu 90 mm. Über Schlußfolgerungen von allgemeiner Bedeutung bezüglich anderer radioaktiver Umwandlungen siehe Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 696—99 [6/12. 1915].) BUGGE.

Béla Alexander, *Räumliche Darstellung von Röntgenstrahlen. II.* (Vgl. I.: Physikal. Ztschr. **16**. 141; C. **1915**. I. 1193.) Gegenüber der Bemerkung von KNIPPING (Physikal. Ztschr. **16**. 280; C. **1915**. II. 733) gibt Vf. zwar zu, daß auch durch eine gewöhnliche, von einer ausgedehnten Lichtquelle gelieferte Lichtstrahlung eine räumliche photographische Darst. erzielt werden kann; er betont aber, daß bei feinen Aufnahmen dennoch spezifische Eigentümlichkeiten der von den Röntgenröhren ausgesandten *X-Strahlung* eine Rolle spielen. (Physikal. Ztschr. **17**. 15 bis 16. 1/1. 1916. [5/12. 1915.].) BUGGE.

C. Drucker, E. Jiméno und **W. Kangro**, *Dampfdrucke flüssiger Stoffe bei niedrigen Temperaturen.* Vff. beschreiben zwei Verff. zur Messung von kleinen Dampfdrucken bei tiefen Tempp. und zeigen, daß als Meßinstrumente sowohl das MC LEOD-Manometer, wie auch das Horizontalmanometer nach dem Prinzip von HUYGENS zuverlässige Messungen bis auf weniger als 0,001 mm Hg genau erlauben. Mit diesen Instrumenten, sowie mit einem gewöhnlichen Huygensmanometer wurden die Dampfdrucke von *Hexan*, *Äthylalkohol*, *Äthyläther*, *Toluol*, *Chlf.*, *Aceton*, *Chlorkohlenstoff*, *Jodbenzol* und *Wasser* im Temperaturgebiet von etwa +15 bis —100° gemessen. Es fand sich meist gute Übereinstimmung mit den bereits vorliegenden Zahlenwerten der Literatur. Die Anwendung der KIRCHHOFF-DUPRÉ-RANKINEschen Dampfdruckformel zeigte, daß diese, auf 4 Glieder entwickelt, die Verss. gut darzustellen vermag, sowohl wenn alle 4 Koeffizienten frei aus der Kurve abgeleitet werden, wie auch dann, wenn einer davon willkürlich festgelegt ist, ferner aber, daß die Zahlenwerte dieser Koeffizienten vorläufig lediglich als rein empirische Größen betrachtet werden dürfen, da man sie sehr verschieden wählen und trotzdem den Tatsachen genügen kann. Dies bedeutet, daß es zurzeit nicht möglich ist, die sogenannten chemischen Konstanten nur aus Dampfdrucken eindeutig abzuleiten, welche Tempp. entsprechen, die noch weit vom absol. Nullpunkt abliegen. Um diese Größen genau zu bestimmen, müßte man für diese Tempp. den Verlauf der spezifischen Wärmen kennen, was zurzeit noch nicht der Fall ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 513—52. 26/11. [Juni] 1915. Leipzig. Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Anorganische Chemie.

Alfred Stock, *Die Nomenklatur der Silicium- und Borverbindungen.* (Vgl. folgendes Ref.) Es gibt eine Reihe von *Silicium-* und *Borwasserstoffen*, welche den gesättigten KW-stoffen entsprechen. Die vom Vf. vorgeschlagene *Nomenklatur* dieser Verbb. benutzt den Grundsatz, die Benennung der Verbb. auf die Wasserstoffverbb. zurückzuführen. — *Si-Verbb.* Die Grundlage bilden die auf „an" endigenden Namen (französisch und englisch auf „ane") der „gesättigten" Siliciumwasserstoffe, der „*Silane*": SiH_4 = *Monosilan*, Si_2H_6 = *Disilan*, Si_3H_8 = *Trisilan*, Si_4H_{10} = *Tetrasilan* usw. Von den Namen der Silane werden die Bezeichnungen anderer Si-Verbb. nach den Regeln der rationellen organischen Nomenklatur abgeleitet, z. B. Si_2H_4 = *Disilen*, $H_2Si:SiH\cdot SiH:SiH_2$ = *Tetrasiladien*, Si_2H_2 = *Disilin*, $SiHCl_3$ = *Trichlormonosilan*, $HSiOOH$ = *Monosilansäure* usw. In Verbb., welche *C* und *Si* enthalten, können, sobald es darauf ankommt, die Analogie mit bekannten C-Verbb. hervorzuheben, Si-Atome, die an die Stelle von C-Atomen getreten sind, durch „*Silico-*" bezeichnet werden. Verbb., in denen aller C durch Si ersetzt ist, können „*Persilico*"-Verbb. bezeichnet werden, z. B. $SiH_3\cdot CH_2\cdot CH_3$ = *Monosilicopropan*, Si_3H_8 = *Persilicopropan.* Empfehlenswerter ist aber die Ableitung von den reinen C- oder Si-Verbb., z. B. $SiH_3\cdot CH_2\cdot CH_3$ = *Äthylmonosilan* oder *Monosilyläthan.* Bei komplizierten Verbb. wird man am besten auf einen Namen verzichten und die Verb. durch möglichst zusammengezogene Strukturformeln ausdrücken. — *Nomenklatur der Borverbb.* Es gelten entsprechende Regeln wie für die Si-Verbb. Die Grundlage bilden die *Borane*: BH_4 (unbekannt) = Monoboran, B_2H_6 = *Diboran* usw. Davon lassen sich Bezeichnungen wie „*Monoboryl*", „*Monoboransäure*" usw. ableiten. Dem „Silico" entspricht „*Boro*" *Boryl* (= BO) ist besser als „*Boroyl*" zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49** 108—11. 8/1. 1916. [22/11. 1915.] Anorgan.-chem. Inst. Techn. Hochschule Breslau.

SCHÖNFELD.

Alfred Stock und **Carl Somieski**, *Siliciumwasserstoffe. I. Die aus Magnesiumsilicid und Säuren entstehenden Siliciumwasserstoffe.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Zers von *Magnesiumsilicid* mit HCl wurde ein neben H nur *Siliciumwasserstoffe* enthaltendes Rohgas erhalten; letztere wurden in fl. Luft abgeschieden und in ein heitliche Fraktionen getrennt. Die weitere Ausbildung der bei der Unters. de Borwasserstoffe benutzten Methode (vgl. STOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 154 3124; C. **1915**. I. 122) führte zu einem experimentellen Präzisionsverf., welche endgültige Ergebnisse lieferte. Bei Einw. von S. auf Magnesiumsilicid bilden sic *Monosilan*, *Disilan*, *Trisilan*, *Tetrasilan* und wahrscheinlich auch *Penta-* und *Hexa silan. Disilen*, Si_2H_4, tritt nicht auf. Als Ausgangsmaterial für die Darst. de Silicids benutzten Vff. gefälltes SiO_2 (Kieselsäurehydrat) und Mg-Pulver. Beim Entwässern der Kieselsäure durch Glühen sintern die Präparate um so stärker, j mehr Alkali sie enthalten. Der Reaktionsverlauf des Mg mit SiO_2 ist vom Mischungsverhältnis und von der Reaktionstemp. abhängig. Das aus alkalifreiem Hydra hergestellte SiO_2 reagiert weit heftiger mit Mg, als das aus gewöhnlichem Hydrat gewonnene, u. dieses um so träger, je mehr „Rückstand" (der nach Abrauchen mit H zurückbleibende Rest) es enthielt und je mehr es seine Oberfläche beim Glühen ver kleinerte. Gutes „Silicid" war blau, krystallinisch glänzend u. entwickelte mit HC unter B. eines weißlichen Rückstandes ein an der Luft selbstentzündliches Ga welches mit heller Flamme und starker Rauchentw. verbrennt. Eine der Forme

$$SiO_2 + 4Mg = SiMg_2 + 2MgO$$

entsprechende Mischung reagierte zu heftig. Das günstigste Verhältnis war 1 T

SiO_2 auf 2 Tle. Mg. Alkalifreies SiO_2 (zu lebhafte Rk.) lieferte ein schwärzliches, mit SS. kaum Gas entwickelndes Silicid. Hohe Reaktionstemp. vermindert die Güte des Silicids. Geeignet ist ein SiO_2 mit 0,4% „Rückstand". Darst. des Silicids: P- und S-freies Kieselsäurehydrat, welches nach Abrauchen mit HF und Glühen 0,3—0,5% alkalihaltigen Rückstand (bezogen auf das entwässerte Prod.) hinterläßt, wird durch mehrstündiges Erhitzen auf helle Rotglut entwässert. 100 g des Gemisches mit der doppelten Menge Mg-Pulver werden in einem in k. W. eingetauchten Eisentiegel von 1000 ccm durch ein Sturmstreichholz zur Rk. gebracht. Unmittelbar nach Eintreten der unter Entw. strahlender Weißglut verlaufenden Rk. setzt man einen mit Gaszuleitungsrohr versehenen Deckel auf den Tiegel und leitet einen starken H-Strom durch das Rohr. Nach Erkalten, Entfernen des Sturmstreichholzrestes usw. wird das Reaktionsprod. mit einer Stahlbürste grob zerkleinert, durch ein 1 mm-Sieb getrieben und verschlossen aufbewahrt. An der Luft würde es CO_2 binden. Es muß intensiv blau und einheitlich krystallinisch sein. — Bei Einw. von SS. auf das Mg-Silicid entsteht neben flüchtigen Siliciumwasserstoffen und viel H (infolge der Ggw. von freiem Mg im Silicid) eine feste, weißliche Substanz. Die Rk. verläuft in 2 Stufen. Zunächst reagiert die S. in der Kälte unter Gasentw. Der zurückbleibende braungraue Rückstand wird unter weiterer Gasentw. in der Kälte sehr langsam, in der Wärme schnell zers., wobei er sich fast weiß färbt. Die Ausbeute an Siliciumwasserstoffen ist von den Zersetzungsbedingungen des Silicids abhängig. Vff. verwendeten HCl und führten die Zers. bei 50° aus. Für das gleichmäßige Einwerfen des Silicids in die S. wurde eine besondere Vorrichtung konstruiert, die im Original abgebildet und beschrieben ist. Das „Silicid" wird mittels Hg in ein Fallrohr getrieben, welches durch einen mit einem Akkumulator betriebenen Klopfer zu gleichmäßigem Vibrieren gebracht wird. Man läßt nun das Silicid, nachdem der ganze App. mit H gefüllt ist, in einen Kolben mit 10%ig. HCl fallen. Das entwickelte Gas geht durch je einen Turm mit $CaCl_2$ und P_2O_5 und gelangt schließlich in ein Kondensationsrohr, welches mit fl. Luft gekühlt wird. Hier kondensieren sich die Siliciumwasserstoffe bis auf Spuren von SiH_4. Vff. beschreiben nun eine ganze Versuchsreihe und die angewandten experimentellen Methoden zwecks Darst. und Trennung der Siliciumwasserstoffe durch fraktionierte Dest., Best. der Flüssigkeitsdichten u. der Tensionen der Verbb. usw. Die Apparatur (vgl. Abb. im Original) bestand aus dem das kondensierte Gas enthaltenden U-Rohr, an welches nacheinander ein weiteres U-Rohr, einige Kugelröhren, eine starkwandige Kugel (zur *Dampfdichtebest.*), ein mit mmTeilung versehenes Rohr mit anschließendem Hg-Manometer, ein Wägerohr usw. angebracht wurden. Die Hähne waren durch *Hg-Schwimmventile* ersetzt; sie standen durch T-Stücke mit einer zu einer Wasserstrahlluftpumpe führenden Leitung in Verbindung. Die Schwimmventile (vgl. Stock, Priesz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3112; C. **1915**. I. 121) lassen sich auch als *Manometer* zum Schätzen von Tensionen verwenden. In diesem App. wurden nacheinander die einzelnen Siliciumwasserstoffe durch fraktionierte Dest. getrennt, ihre *FF.*, die *Gasdichten*, die *Tensionen* genau bestimmt usw. *Die Apparatur gestattet, kleinste Substanzmengen zu fraktionieren, reinigen*, von einer Stelle der Apparatur zu einer entlegenen zu bringen, ganz ohne Verluste. 3,549 g Siliciumwasserstoffgemisch enthielten: 1,372 g H_4, 1,026 g Si_2H_6, 0,583 g Si_3H_8, 0,324 g Si_4H_{10} und 0,244 g höher sd. Siliciumwasserstoffe, wahrscheinlich Si_5H_{12} und Si_6H_{14}.

Monosilan, SiH_4, erhalten durch Dest. des Siliciumwasserstoffgemisches im Vakuum bei —125 bis —120° in eine mit fl. Luft gekühlte Vorlage. In Gasform ist es über Hg aufzubewahren. 100 g Silicid liefern 1100 ccm = 1,6 g SiH_4. $D.^{19}$ (s Gas) 16,02; $D.^{-185}$ (als Fl.) 0,68; Mol.-Gew. 32,29; F. — 185°. Tension:

—160°	—150°	—145°	—140°	—130°	—124°	—122°
1,1 ccm	4,1 ccm	6,6 ccm	10,2 ccm	23 ccm	35 ccm	41 ccm

—122°	—121°	—120°	—119°	—117°	—115°	—113°	—112°
41 ccm	44 ccm	47 ccm	50 ccm	59 ccm	63 ccm	71 ccm	75 ccm

(vergl. Adwentowski und Drozdowski, C. **1911**. II. 1906). SiH_4 dürfte sich zur Füllung von Tensionsthermometern eignen. $Kp._{760}$ —112°. In verdünntem Zustande hat SiH_4 einen schwachen, an SbH_3 erinnernden Geruch. In größerer Konzentration riecht es widerlich. Sehr beständig bei Zimmertemperatur; zerfällt bei Rotglut in Si und H, doch schwerer als die anderen Siliciumwasserstoffe. B. von SiH wurde beim Leiten der Dämpfe von Si_3H_8, Si_4H_{10} usw. bei niedrigem Drucke durch ein schwach glühendes Quarzrohr beobachtet. Auch ganz reines SiH_4 entzünde sich an der Luft unter Abscheidung brauner Flocken. Die Selbstentzüngung hängt aber vom Zufall ab; andere Siliciumwasserstoffe enthaltendes SiH_4 entzündet sich immer. Durch W. wird es langsam zers., schließlich unter B. der der Gleichung $SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$ entsprechenden H-Menge (in 24 Stdn. bei 20° zers. es sich zu 15—20%). Die Zersetzungsgeschwindigkeit durch W. weist Schwankungen auf; sie wird durch Schütteln, noch mehr durch Verwendung von Gefäßen, deren Oberfläche durch Zers. von SiH_4 mit W. verändert war, erhöht; sie sinkt gegen Schluß der Rk. Letztere verläuft wahrscheinlich nicht im Sinne obiger Gleichung, vermutlich beteiligt sich mehr als 1 Mol. SiH_4 an der Rk.; auch entsteht wahrscheinlich kein SiO_2, denn im W. waren keine Auscheidungen nachweisbar, dagegen bedeckten sich die Gefäßwände mit einer glasartigen, kaum wahrnehmbaren Schicht, welche durch HF usw. nicht entfernt werden konnte u. nach dem Trocknen unsichtbar war. Mit Laugen reagiert SiH_4 nach der Gleichung $SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2$ um so schneller, je konzentrierter sie sind; mit 33%ig. NaOH ist die Rk. bei Zimmertemp. nach 2 Stdn., mit 10%iger Lauge nach 24 Stdn. beendet; die Rk. eignet sich für die *quantitative Prüfung*. Mit trocknem NaOH reagiert SiH_4 ähnlich wie Si_2H_6. Es reagiert nicht mit trocknem NH_3, konz. H_2SO_4, A., Ä., Bzl., CS_2, Chlf., CCl_4; etwas l. in organ. Lösungsmitteln. — *Disilan*, Si_2H_6; aus dem nach Dest. des SiH_4 verbleibenden Siliciumwasserstoffgemisch dest. man bei —120° bis —115° eine kleine aus SiH_4 u. Si_2H_6 bestehende Mischfraktion, darauf bei —105 bis —100° ziemlich reines Si_2H_6 heraus. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Dest. bis zur Erreichung einheitlicher Tension. Es zers. sich, über Hg aufbewahrt, bei Zimmertemp. nicht merklich; gibt mit 33%iger NaOH nach einigen Stdn. das siebenfache seines Vol. an H_2. 100 g Silicid liefern 400 ccm = 1,1 g Si_2H_6; $D.^{21}$ (als Gas) 31,7—31,8; Mol.-Gew. 63,8, bezw. 64; $D.^{-25}$ (als Fl.) 0,686. Tension:

—118°	—115°	—110°	—105°	—100°	—95°	—90°	—85°	—80,3°	—77,0°	—71,1°
0,1	0,15	0,2	0,3	0,45	0,7	1,05	1,5	2,25	2,95	4,45 ccm

—66,7°	—61,5°	—55,8	—49,3°	—46,8	—42,2	—37°	—34°	—28,5°	—22°	—16,5°	—15,7°
5,95	8,1	11,3	15,7	18,0	22,6	29	33	42	55	70	72,5 ccm

$K._{760}$ —15°. Farbloses Gas; riecht ähnlich wie SiH_4, doch stärker und widerlicher. Verändert sich nicht bei Zimmertemp. und bildet keine fl. Siliciumwasserstoffe; gegen 300° wird es schnell unter Ausscheidung fl. und brauner, fester, in NaOH unter H-Entw. l. Prodd. zers. Die Volumvermehrung bleibt dabei infolge der schwer flüchtiger Siliciumwasserstoffe hinter der für $Si_2H_6 = 2Si + 3H_2$ berechneten zurück (2 ccm Si_2H_6 lieferten 5,5 ccm H_2). Ist beim Erhitzen wesentlich beständiger als B_2H_6. Zers. sich langsam aber vollständig beim Funken unter einer Volumvermehrung von 1 : 2,93; der gebildete braune Beschlag besteht aus Si. Er

zündet sich an der Luft auch in Form kleinster Blasen, in größeren Mengen mit furchtbarem Knalle; bei Eindringen von Luft in Gefäße mit Si_2H_6 erfolgt heftige Explosion unter B. weißlicher u. brauner flockiger Stoffe. Wird durch W. bei Zimmertemp. in 24 Stdn. zu 20—25% zers.; schließlich bildet sich die der Formel:

$$Si_2H_6 + 4H_2O = 2SiO_2 + 7H_2$$

entsprechende H-Menge. Der Reaktionsverlauf in W. vollzieht sich ähnlich wie bei SiH_4; die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt aber gegen Schluß der Zers. nicht ab, sondern bleibt konstant oder steigt etwas; sie entspricht dem Verlauf einer monomolekularen Rk.; die Zers. geht über in W. l. Zwischenprodd.; während der Rk. entwickelt sich auch in der Fl. H, obgleich Si_2H_6 in W. unl. ist. Reagiert mit Alkali unter Entw. der siebenfachen H-Menge; die Rk. mit 33%ig. NaOH ist in einigen Stdn. beendet (Analysenverf.), mit verd. in längerer Zeit. Die Rk. mit festen NaOH oder KOH ist vom Feuchtigkeitsgrade des Alkalis abhängig; kurze Zeit der Luft ausgesetztes KOH reagierte heftig; das Hydroxyd verflüssigte sich, entwickelte Gasblasen und erstarrte allmählich unter B. von Ausblühungen; mit sehr trocknem KOH blieb die Verflüssigung aus. Ähnlich reagiert festes NaOH, aber ohne zu zerfließen. Das in Berührung mit Si_2H_6 gewesene Hydroxyd entwickelt mit W. etwas H. Die Rk. zwischen Alkali und Si_2H_6 führt also nicht unmittelbar zum Silicat, sondern zu Zwischenprodd., welche durch W. rasch in Silicat und H zers. werden. Si_2H_6 ist zll. in A., die Lsg. entwickelt langsam Gas; beim Verd. mit W. wird das Si_2H_6 unverändert frei, ll. in Bzl. u. CS_2. Löst es sich gänzlich in CS_2, so ist es frei von H und größeren Mengen SiH_4. Reagiert heftig mit CCl_4 und Chlf. unter Feuererscheinung u. Abscheidung brauner Substanzen. Konz. H_2SO_4, trocknes NH_3 und trockner HCl reagieren nicht merklich. $NiSO_4$-, $CrCl_3$-, $PbNO_3$-Lsgg. werden nicht verändert; folgende Lsgg. werden schnell reduziert: $FeCl_3$ zu Ferrosalz, $KMnO_4$ unter Braunsteinabscheidung, $HgCl_2$ zu $HgCl + Hg$, $CuSO_4$ unter B. von Kupferwasserstoff. — *Trisilan*, Si_3H_8, erhalten durch Dest. des verbleibenden Gasgemisches bei —60° u. Isolierung des Si_3H_8 (0°-Tension: 95 mm) durch fraktionierte Dest. der erhaltenen Fraktion bei —70° (Badetemp.); 100 g Silicid liefern 0,5 g Si_3H_8; Dampfdichte (bei 24°) 46,5; Mol.-Gew. 93,7; D.° (als Fl.) 0,725; F. —117°; erstarrt in fl. Luft krystallinisch. Tension:

—70°	—60°	—50°	—45°	—40°	—35°	—30°	—25°	—20°	—15°	—10°
0,1	0,2	0,4	0,6	0,9	1,3	1,8	2,4	3,2	4,4	5,6 ccm

—5°	—0°	+5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	52,6°
7,3	9,5	12	15	18	23	28,5	34,5	41	49	58	69	75,4 ccm

$[\alpha]_{760}$ +53°. Leichtbewegliche, farblose Fl. von geringerer Beständigkeit als SiH_4 oder Si_2H_6; bildet beim Aufbewahren flüchtigere oder weniger flüchtige Siliciumwasserstoffe; zerfällt in der Hitze in Si und H, als Zwischenprod. tritt SiH_4 auf. Si_3H_8 entzündet sich an der Luft mit lautem Knall und heller Flamme unter Abscheidung brauner und weißer Prodd. Reagiert langsam unter H-Entw. mit W.; in 24 Stdn. zers. sich 18% (berechnet nach der Formel:

$$Si_3H_8 + 6H_2O = 3SiO_2 + 10H_2);$$

die Reaktionsgeschwindigkeit ist ebenso groß wie bei SiH_4 u. Si_2H_6. Wird durch NaOH schnell unter Entw. von 10 Vol. H_2 zers. Die Rk. mit CCl_4 ist noch heftiger als bei Si_2H_6. Zur Darst. anderer Trisilanderivate eignet sich Si_3H_8 nicht. — *Tetrasilan*, Si_4H_{10}, erhalten durch Dest. einer Si_4H_{10}-reichen Fraktion aus dem Gasrest bei der Badetemp. von —25° u. fraktionierte Dest. von reinem Si_4H_{10} bei

—35°; 100 g Silicid liefern 0,3 g Si_4H_{10}. D. (als Gas) 61,0; Mol.-Gew. 122,9; D.° (als Fl.) 0,79; F. —93,5°. Tension:

—30°	—25°	—20°	—15°	—5°	0°	5°	10°	15°	20°	25°
0,8	1	1,5	2,8	5,8	7,8	10,7	14	19	24	33 mm

$Kp._{760}$ etwa 80—90°. Farblose Fl. von mittlerer Lichtbrechung, in den Eigenschaften dem Si_3H_8 ähnlich. Zers. sich bei Zimmertemp. ziemlich rasch; der Dampf verändert die Oberflächenspannung und die Meniscusform des Hg. Zerfällt in der Hitze in Si und H unter vorübergehender B. von SiH_4. Überzieht sich in W. mit einer trüben Haut und entwickelt langsam H; die Tropfen entzünden sich an der Luft mit lautem Knall. Wird durch NaOH unter H-Entw. gel. — Der am wenigsten flüchtige Rest des Siliciumwasserstoffgemisches besteht wahrscheinlich aus *Pentasilan*, Si_5H_{12} u. *Hexasilan*, Si_6H_{14}. Ersteres dürfte bei 0° ca. 1,5, letzteres bei Zimmertemp. ca. 1 mm Tension haben. Noch weniger flüchtige Siliciumwasserstoffe wurden nicht gefunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 111—57. 8/1. 1916 [22/11. 1915.] Anorgan.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule. Breslau.) SCHÖNFELD.

W. Reinders, *Die reziproken Salzpaare $KCl + NaNO_3 \rightleftharpoons KNO_3 + NaCl$ und die Bereitung von Konversionssalpeter.* [Vgl. KENJIRO UYEDA, Memoirs of the College of Science and Engineering, Kyoto Imperial University **10**. II. 245—5 (1909); JÄNECKE, Ztschr. f. anorg. Ch. **71**. 1; C. **1911**. II. 187.] Vf. untersucht die Gleichgewichte bei 5, 25, 50 u. 100°. NaCl + KNO_3 ist das stabile, KCl + $NaNO_3$ das instabile Salzpaar. Kongruente Löslichkeit in 100 g W. bei 25° [NaCl] 36,04 g; [KCl] 35,98 g; [KNO_3] 38,85 g; [$NaNO_3$] 91,86 g; [NaCl + KCl] 29,62 g NaCl und 16,45 g KCl; [KCl + KNO_3] 34,92 g KCl und 22,79 g KNO_3; [KNO_3 + $NaNO_3$] 100,90 g $NaNO_3$ und 46,15 g KNO_3; [$NaNO_3$ + NaCl] 23,62 g NaCl und 58,01 g $NaNO_3$; [NaCl + $NaNO_3$ + KNO_3] 23,8 g NaCl, 64,0 g $NaNO_3$, 41,2 g KNO_3; [NaCl + KCl + KNO_3] 41,5 g NaCl, 40,3 g KNO_3. Der allgemeine Charakter der Gleichgewichtskurven wird von der Temperaturänderung wenig beeinflußt; das NaCl-Gebiet wird bei Temperaturerhöhung viel größer, die Gebiete von KNO_3 u. $NaNO_3$ kleiner; das Gleichgewicht mit [NaCl + $NaNO_3$ + KNO_3] bleibt immer kongruent; das Gleichgewicht mit [NaCl + KCl + KNO_3] ist bei 50 und 100° inkongruent.

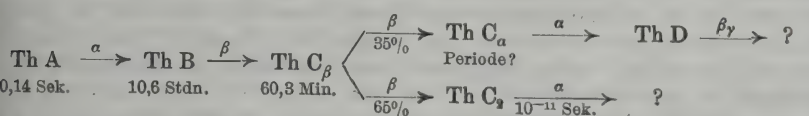
Die Löslichkeit von $NaNO_3$ in 100 g W. wird bei Zusatz von KNO_3 erhöht nicht erniedrigt, wie man nach der Theorie erwarten sollte. UYEDA nimmt an, daß sich in der Lsg. ein Doppelsalz bildet. Nach Vf. liegt dafür kein Grund vor, da der Endpunkt der Gleichgewichtskurve für [KNO_3 + $NaNO_3$] das Eutektikum der Schmelzkurve dieser Salze ist. Bei der eutektischen Temp. (218°) ist die Löslichkeit des eutektischen Gemenges (49 Mol-% $NaNO_3$) in 100 g W. unendlich groß, während die Löslichkeit der Einzelsalze noch endliche Werte hat. Die Gleichgewichte stellt Vf. graphisch in Anlehnung an JÄNECKE für die einzelnen Tempp. in einem Viereck, dessen Endpunkte die Einzelsalze bilden, dar, wobei die Zusammensetzungen der Lsgg. nach dem Schema x K, (1—x) Na, y NO_3, (1—y) Cl, m H_2O eingetragen, und die Lsgg. mit gleichem Wassergehalt durch Kurven („*Isohydoren*“) vereinigt werden.

Die praktischen Erfahrungen bei der Konversion stehen mit dem Diagramm des Vfs. im Einklang. Es empfiehlt sich, $NaNO_3$ u. KCl nicht in äquimolekularem Verhältnis zusammenzubringen, sondern einen kleinen Überschuß von $NaNO_3$ anzuwenden, um der Krystallisation von KCl vorzubeugen; die günstigsten Verhältnisse liegen bei einer Lsg., die 0,80 Mol. $NaNO_3$ auf 0,62 Mol. KCl enthält. Nach der Abtrennung des NaCl (0,42 Mol.) bei 100° ist Zusatz von W. geboten, um bei der Abkühlung die Ausscheidung von NaCl neben KNO_3 zu verhüten. (Ztschr.

norg. Ch. **93**. 202—12. 11/11. [27/8.] 1915. Delft. Anorg. u. physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. Moles und **L. Gómez**, *Über das Chromylchlorid. II.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 513; C. **1912**. II. 1522.) Im Gegensatz zu den früher bestimmten Mol.-Geww. des CrO_2Cl_2 aus Gefrierpunktsverss. werden bei Siedepunktsbestst. in CCl_4 und CS_2 normale Mol.-Geww. erhalten, wenn man die Flüchtigkeit der gel. Substanz bei der Ausrechnung der Resultate berücksichtigt. Die molekulare Leitfähigkeit von CrO_2Cl_2 in feuchtem Nitrobenzol ist 2—5mal größer als in trockenem, nimmt aber in beiden Fällen mit zunehmender Konzentration ab; hierin verhält sich die Substanz ähnlich wie die Halogene und Halogenwasserstoffe. Es besteht eine deutlicher Parallelismus zwischen kryoskopischer Molekulargröße u. molekularer Leitfähigkeit von CrO_2Cl_2 in Nitrobenzol. (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 594—602. 6/11. [Juni] 1915. Madrid. Chem.-physikal. Abt. des Laboratorio de Investigaciones Físicas.) BYK.

Stanislaw Loria, *Über die Verzweigungsstelle der Th-Reihe.* Nach BARRATT und WOOD (vgl. Proc. Phys. Soc. London **1914**. 21/4.) läßt sich der Zerfall des aktiven Nd. des *Thoriums* folgendermaßen schematisieren:



Wendet man auf dies Schema die Verschiebungsregeln an, so ergibt sich, daß das Thorium D der IV. Gruppe angehört, d. h. nicht mit Tl, sondern Pb isotop sein müßte; dies widerspricht der Erfahrung. Ferner müßte auch beim Radium C eine ähnliche Änderung des Zerfallsschema vorgenommen werden. In Anbetracht des Verhältnisses 0,03 : 99,97 dürfte dann aber der Knick der Verflüchtigungskurve unauffindbar sein. Demgegenüber hat Vf. nachweisen können, daß die Ra C-Kurve auf derselben Stelle umgebogen ist, wie die von BARRATT und WOOD gemessene Kurve des Th C, ja, daß sogar annähernd beide Verdampfungskurven innerhalb der Versuchsgenauigkeit zusammenfallen. Die eigentümliche Biegung der Verflüchtigungskurve des Th C führt Vf. eher auf chemische als auf radioaktive Ursachen zurück. Auch die Verschiedenheit der Verflüchtigungskurven des elektrolytisch u. als direkt durch Zerfall erzeugten C-Prod. wird wahrscheinlich physikalisch-chemischen Ursprunges sein (Legierungsbildung). (Physikal. Ztschr. **17**. 6—9. 1/1. 1916. [30/11. 1915.] Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

W. Reinders, *Physikalisch-chemische Studien über die Röstprozesse. I. Die Röstreaktionsarbeit bei Blei; Gleichgewichte im System Pb-S-O.* (Verss. gemeinschaftlich mit **F. Goudriaan**.) Bei isothermer SO_2-Entziehung aus einem Gemenge [PbS + $PbSO_4$] werden nacheinander folgende monovariante Gleichgewichte erreicht: I. [PbS + $PbSO_4$ + $PbO \cdot PbSO_4$]; II. [Pb_a + PbS + $PbO \cdot PbSO_4$]; III. [Pb_b + $PbO \cdot PbSO_4$ + $(PbO)_2 \cdot PbSO_4$]; IV. [Pb_c + $(PbO)_2 \cdot PbSO_4$ + $(PbO)_3 \cdot PbSO_4$]; V. [Pb_d + $(PbO)_3 \cdot PbSO_4$ + PbO]. Die Bleiphase in den Gleichgewichten III—V kann noch etwas PbS enthalten, deren Menge von Pb_a bis Pb_d abnimmt; die mit PbS gesättigte PbS-Lsg. a enthält bei 680° 2,5% PbS. In den Rkk. PbS + $PbSO_4$ = $4PbO \cdot PbSO_4$ + $4SO_2$ + $4Q_1$ und $3PbS$ + $2PbO \cdot PbSO_4$ = 7Pb + $4O_2$ + $5Q_2$ berechnet sich Q_1 zu —38390 cal. u. Q_2 zu —54324 cal., berechnet nach den *p*- u. *T*-Werten; für die Rk. PbS + $PbSO_4$ = 2Pb + $2SO_2$ + Q_3 folgt daraus Q_3 = —99543 cal., während sich aus den Molekülwärmen Q_3 = —95230 cal.

berechnet. (Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 213—30. 11/11. [27/8.] 1915. Delft. Anorg. u physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Joseph Fassbinder, *Die Leitung des elektrischen Stromes in Äthyläther.* Di Dissoziation des reinen Äthyläthers ist äußerst gering; die bisher beobachtete Leitfähigkeiten sind nur durch die Anwesenheit von Fremdstoffen zu erklären Geringe Mengen solcher Fremdstoffe liefern aber nicht etwa dadurch Ionen, da sie im Äthyläther dissoziiert werden; die Ionen, die die Stromleitung besorge werden vielmehr an den Elektroden gebildet, von denen die gelösten Stoffe adso biert und in Ionen gespalten werden. Das elektrische Feld reißt die Ionen vo den Elektroden los, ein schwaches nur die locker sitzenden, ein starkes auch di fester haftenden. Die Stromstärke wächst daher nur mit der Feldstärke, sie is unabhängig vom Flüssigkeitsvolumen, d. h. vom Elektrodenabstand. Sie hängt abe außerdem in hohem Maße von den Mengen der Fremdstoffe ab, die dem Ä. zuge setzt sind. Gut getrocknete Elektroden von Platin und von Silber zeigen ein seh verschiedenes Verhalten. Platin adsorbiert die ionenbildenden Stoffe nur schwac und gibt die an seiner Oberfläche gebildeten Ionen sehr leicht ab. Es gibt de wegen im ersten Augenblick nach dem Anlegen der Spannung einen verhältni mäßig starken Strom. Aber schon nach kurzer Zeit sinkt bei Stromdurchgang di Leitfähigkeit ganz beträchtlich, weil die Zahl der am Pt haftenden Ionen schne vermindert wird. Ag adsorbiert die ionenbildenden Stoffe weit stärker und hä die Ionen an seiner Oberfläche ziemlich fest. Bei Ag-Elektroden nimmt daher di Leitfähigkeit beim Durchgang des Stromes nur wenig ab. In einer einzigen, zien lich unreinen Ätherprobe konnte außer der Ionisation an den Elektroden auc noch eine Volumionisation nachgewiesen werden. (Ann. der Physik [4] **48**. 44 bis 480. 9/11. [16/8.] 1915. Greifswald. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

G. Denigès, *Beitrag zur Kenntnis der salzartigen Dithiotrimercuriverbindunge* Im Gegensatz zum H_2S bewirkt der CS_2 eine glatte Sulfurierung der Hg-Salze un ermöglicht nicht nur die bereits bekannten Dithiotrimercurisalze (Sulfat u. Nitra in reiner, krystallinischer Form darzustellen, sondern auch eine Reihe neuer de artiger Salze teils anorganischer, teils organischer Natur zu gewinnen. — Anorg nische Dithiotrimercurisalze. Zur Darst. des Sulfats gibt man in eine 500 ccm-Kolben mit beweglichem Verschluß, wie er für Sterilisationszwecke g braucht wird, 225 ccm Mercurisulfatlsg. (Lsg. von 50 g HgO in einem Gemis von 1000 ccm W. und 200 ccm konz. H_2SO_4), 225 ccm W. und 1,5 ccm CS_2, ve schließt den Kolben, schüttelt kräftig durch, erhitzt $^1/_2$ Stde. im sd. Wasserba und läßt erkalten. Man wiederholt den Prozeß noch einmal, filtriert den Nd. a wäscht und trocknet unter Lichtabschluß zuerst auf Ton, dann über H_2SO_4 od im Trockenschrank. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man das G misch von Mercurisulfatlsg. u. W. mit 2 ccm CS_2 kräftig schüttelt, dann absetz läßt, die Fl. vom CS_2-Überschuß abfiltriert, das Filtrat $^1/_2$ Stde. im sd. Wasserb im verschlossenen Kolben erhitzt und erkalten läßt. Man gießt die klare Fl. a schüttelt sie von neuem mit CS_2, filtriert vom CS_2-Überschuß ab, erhitzt $^1/_2$ Std im sd. Wasserbad, läßt erkalten und wiederholt den Prozeß noch einmal. D durch Dekantieren erhaltenen Ndd. werden gesammelt, gewaschen und getrockn Mkr., rautenförmige Prismen oder Nadeln von der Formel $Hg<(S \cdot Hg)_2>SO_4$, er standen gemäß der Gleichung:

$$3HgSO_4 + CS_2 + 2H_2O = SO_4Hg_3S_2 + 2H_2SO_4 + CO_2.$$

Nitrat, $NO_3 \cdot Hg \cdot S \cdot Hg \cdot S \cdot Hg \cdot NO_3$, durch mindestens 1-stünd. Erhitzen von 10 g Mercurinitrat, gel. in 450 ccm W. u. 5 ccm HNO_3, mit 1,5 ccm CS_2 im sd. Wasserbade. Weiße, mkr., hexagonale Blättchen. — Chlorid, $Cl \cdot Hg \cdot S \cdot Hg \cdot S \cdot Hg \cdot Cl$, durch 5—6-stünd. Erhitzen einer Lsg. von 15 g $HgCl_2$ in 450 ccm W. mit 1,5 ccm CS_2 im sd. Wasserbade, weiße, fischgräten- oder farnblätterartige Krystalle. — Bromid, $Br \cdot Hg \cdot S \cdot Hg \cdot S \cdot Hg \cdot Br$, erhalten in analoger Weise aus $HgBr_2$ und CS_2; sehr kleine Nadeln.

Organische Dithiotrimercurisalze. Dargestellt wurden das Acetat und Propionat durch Auflösen von 5 g HgO in einem Gemisch aus 40 ccm Essig-, bezw. Propionsäure und 200 ccm W., Schütteln der Lsg. mit 1 ccm CS_2 und 4—5-stünd. Erhitzen der Fl. im sd. Wasserbade. Das Acetat, $(C_2H_3O_2)_2Hg_3S_2$, bildet volumiöse Prismen, das Propionat, $(C_3H_5O_2)_2Hg_3S_2$, mehr längliche Prismen. — Wie die anorganischen Dithiotrimercurisalze verlieren auch die organischen Vertreter dieser Klasse bei der Behandlung mit Alkalien ihr Anion und gehen dabei zuerst unter schwacher Gelbfärbung anscheinend in das Hydrat $OH \cdot Hg \cdot S \cdot Hg \cdot S \cdot Hg \cdot OH$, dann aber rasch in das schwarze Oxyd $Hg<(S \cdot Hg)_2>O$ über. — Diese Salze lösen sich unter Abscheidung von S in h. Königswasser; auf Zusatz von Brom geht dann auch der S als H_2SO_4 in Lösung.

Ersetzt man den CS_2 durch COS oder SCNH, so erhält man nicht die erwarteten Verbb. $A \cdot Hg \cdot S \cdot Hg \cdot O \cdot Hg \cdot A$, bezw. $A \cdot Hg \cdot S \cdot Hg \cdot NH \cdot Hg \cdot A$ (A = Säurerest), vielmehr entstehen dieselben Dithiotrimercurisalze wie oben, im Sinne der Gleichung: $3HgSO_4 + 2COS + 2H_2O = S_2Hg_3SO_4 + 2H_2SO_4 + 2CO_2$. Die Isosulfocyansäure zerfällt bei der Einw. auf die Hg-Salze in COS und NH_3, wobei das COS wie oben reagiert. Zur Darst. des Dithiotrimercurisulfats kann die Isosulfocyansäure den CS_2 sogar mit Vorteil vertreten. Man versetzt 200 ccm der obigen Mercurisulfatlsg. allmählich mit 150 ccm einer 1%ig. Kaliumisosulfocyanatlösung, filtriert wenn nötig und erhitzt im offenen Gefäß 15—30 Minuten auf dem Wasserbade. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 353—59. 5—20/8. 1915.) DÜSTERB.

G. Denigès, *Mikroreaktionen des Schwefelkohlenstoffs.* Die im vorsteh. Ref. genannten Dithiotrimercurisalze eignen sich sehr zum mikrochemischen Nachweis von CS_2. Man bringt eine kleine Menge des fraglichen Prod. in 10 ccm W., setzt entweder ein gleiches Volumen Mercurisulfatlsg. oder 0,3—0,4 g $HgCl_2$ oder 2,5 ccm Schwefelsäure, 80%ig. Mercurinitratlsg., bezw. 2 g des festen Nitrats u. 5—6 Tropfen HNO_3 zu erhitzt die Fl. in einer dickwandigen, verschlossenen Flasche 1/4 Stde. (beim Sulfat und Nitrat) oder 1 Stde. (beim Chlorid) im sd. Wasserbade, läßt erkalten und prüft den Nd. u. Mk. Auf diese Weise sind einige mg CS_2 leicht zu erkennen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 359—60. 5—20/8. 1915.) DÜSTERB.

Otto Diels und **Konrad Ilberg**, *Über Oxymethylenbutanon und eine neue Bildungsmethode für Oxymethylenverbindungen.* Bei der Umsetzung des von DIELS und PFLAUMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 229; C. **1915**. I. 526) beschriebenen Azibutanons mit Formaldehyd entsteht als Hauptprod. das *Oxymethylenbutanon*, $H_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CH_3$, das bequemer nach der CLAISENschen Methode erhalten wird. Das Oxymethylenbutanon zeichnet sich durch große Flüchtigkeit, sowie durch eine äußerst intensive permanganatrote Eisenchloridrk. aus und zeigt die charakteristischen Eigenschaften der Oxymethylenverbb. So reagiert es mit NH_3, Anilin und Phenylisocyanat u. gibt mit Hydrazin das von WALLACH (LIEBIGS Ann. **329**. 9; C. **1903**. II. 1321) beschriebene *4,5-Dimethylpyrazol*. Bei der Oxydation liefert es Oxymethylenbutanon, je nach den Bedingungen, *Diacetyl* oder andere Prodd., die später beschrieben werden sollen. Durch Kondensation des Oxymethylenbutanons mit Benzaldehyd in alkal. Lsg. zu einer Benzalverb. zu gelangen, ist

bisher nicht gelungen. Wird die Kondensation in salzsaurer oder bromwasserstoff saurer Lsg. ausgeführt, so wird nicht nur eine Benzalgruppe eingeführt, sonder gleichzeitig die Oxymethylengruppe eliminiert und durch einen zweiten Benzalres ersetzt. Außerdem findet noch eine Anlagerung von 1 Mol. HCl oder HBr stat Die Endprodd. der Rk. leiten sich wahrscheinlich von dem Dibenzalbutanon ab dem höchst wahrscheinlich die Formel $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(: CH \cdot C_6H_5)CH_3$, zu kommen dürfte.

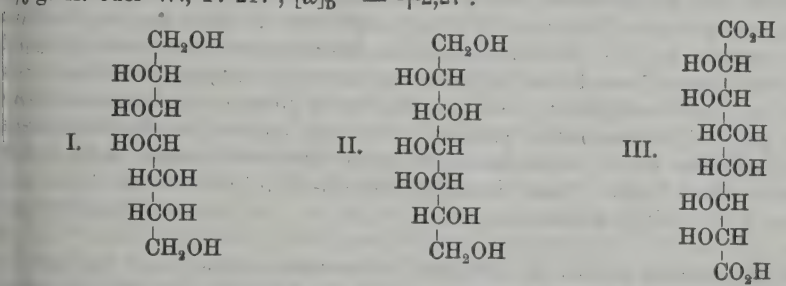
Oxymethylenbutanon, $C_5H_8O_2$. Aus Azibutanon mittels einer wss. 35%ig. Form aldehydlsg. oder beim Hinzufügen eines Gemisches von Methyläthylketon, Äthy formiat u. absol. Ä. zu einer Suspension von trockenem, alkoholfreiem Na-Äthyls in absol. Ä. Blättchen von süßlichen u. ranzigem Geruch, F. 73°; Kp. 145—147 unter geringer Zers.; verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temp.; bleibt im zuge schmolzenen Röhrchen einige Wochen unverändert, färbt sich aber allmählich gel und dann schmutzigrot; sll. in Aceton, ll. in Methylalkohol, Eg., Chlf., wl. in Lg und PAe.; wird zweckmäßig aus wenig sd. Bzl. oder aus etwa 5 Tln. h. W. um krystallisiert. Ammoniakalische Ag-Lsg. wird nicht reduziert. FEHLINGsche Lsg scheidet erst in der Wärme und ganz allmählich Kupferoxydul aus. — *Cu-Sal* Dunkelgrüne Prismen, läßt sich aus sd. A. umkrystallisieren, F. 157—158°; zer sich beim Erhitzen über den F. plötzlich unter stürmischem Aufsieden. — *Hydr chlorid*, $C_5H_8O_2 \cdot HCl$. Aus dem Oxymethylenbutanon in Ä. mittels gasförmige HCl oder in wss. stark salzsaurer Lösung auf dem Wasserbade. Schiefwinklig Tafeln; bräunt sich bei etwa 90° u. zers. sich gegen 107°; ist ebenso flüchtig wi die freie Substanz; liefert mit W. oder k. verd. Alkalien das Oxymethylenbutanon — *4,5-Dimethylpyrazol.* Aus dem Oxymethylenbutanon in lauwarmem W. mitte Hydrazinhydrat. — *Anil des Oxymethylenbutanons*, $C_{11}H_{13}ON$. Aus Oxymethylen butanon in w. Methylalkohol mittels Anilin. Krystalle aus Essigester, F. 125—126 ll. in Methylalkohol, weniger l. in A., Chlf., fast unl. in PAe. und Lg. — *Chlo hydrat des Dibenzalbutanons* (?), $C_{18}H_{17}OCl$. Aus Benzaldehyd, starker HCl un Oxymethylenbutanon. Blättchen aus Bzl.; sintert gegen 150°, schm. bei 158—159 l. in k. Chlf., weniger l. in A., fast unl. in PAe. — *Bromhydrat des Dibenza butanons* (?), $C_{18}H_{17}OBr$. Aus Oxymethylenbutanon, Benzaldehyd und HBr. Al gestumpfte Prismen (aus Essigester), F. 149—151°. Verss. zur Darst. des freie Dibenzalbutanons aus seinen Salzen hatten bisher keinen vollen Erfolg. (Be Dtsch. Chem. Ges. **49**. 158—64. 8/1. [13/12.] 1915.) SCHMIDT.

P. A. Levene, C. J. West, C. H. Allen und **J. van der Scheer**, *Die Sy these der normalen Tridecyl- und Tetrakosylsäure.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 1 463; C. **1914**. II. 1145.) *n-Tridecylsäure*, $C_{12}H_{25}CO_2H$, wurde sowohl durch Ox dation von α-Oxymyristinsäure mit $KMnO_4$, wie auch aus Undecylalkohol mitte der Malonsäureestermethode dargestellt. In beiden Fällen wurde ein Produkt e halten, das nach Umkrystallisieren aus Aceton F. 44,5—45,5° und $Kp._{24}$ 199—20 zeigte. — Der durch Reduktion von Undecylsäureäthylester mit Na und C_2H_5O zu gewinnende *n-Undecylalkohol*, $C_{11}H_{23}OH$, $Kp._{25}$ 147°, gibt beim Erhitzen mit und rotem P auf 180° *n-Undecyljodid*, $C_{11}H_{23}J$, $Kp._3$ 125°. Mit Malonsäureester $NaOC_2H_5$ reagiert dieses Jodid unter B. von *Undecylmalonsäurediäthylester*, $C_{11}H_2$ $CH(CO_2C_2H_5)_2$, $Kp._{21}$ 208—209°; einer Verb., die durch Verseifung mit w. 50%ig NaOH in *Undecylmalonsäure*, $C_{11}H_{23} \cdot CH(CO_2H)_2$, übergeführt wird. Diese S., Kr stalle aus Aceton + PAe. vom F. 108,5°, gibt beim Erhitzen auf 180° n-Tridecy säure. — n-Dokosyljodid, $C_{22}H_{45}J$, reagiert mit Malonsäureester u. Na-Äthylat unt B. von *Dokosylmalonsäurediäthylester*, $C_{22}H_{45} \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, Krystalle aus Aceto F. 48°; einer Verb., die durch Verseifung mit wss.-alkoh. NaOH in *Dokosylmalo säure*, $C_{22}H_{45} \cdot CH(CO_2H)_2$, übergeführt wird. Diese S., Krystalle aus Aceton, gi

eim Erhitzen auf 160—180° *n-Tetrakosylsäure*, $C_{23}H_{47}\cdot CO_2H$, Schuppen aus Toluol, F. 87,5—88°. — Äthylester, $C_{26}H_{52}O_2$, Krystalle aus Aceton, F. 56—57°, Kp.$_{0,6}$ 118°. Journ. of Biol. Chem. **23**. 71—75. Nov. 1915. Rockefeller Institute.) Henle.

P. A. Levene, *Die Beziehungen zwischen Konfiguration und Drehung epimerer Monocarboxyzuckersäuren.* Berechnung der Drehung des α-C-Atoms der d-Gluconäure, d-Mannonsäure, d-Gulonsäure, d-Idonsäure, d-Xylonsäure und d-Lyxonsäure us den für $[\alpha]_D$ der Salze dieser SS. von Nef ermittelten Werten. (Journ. of iol. Chem. **23**. 145—46. Nov. 1915.) Henle.

George Peirce, *Die Konfiguration einiger der höheren Monosaccharide.* Unterirft man krystallisierte *d-Mannose* in wss. Lsg. bei 35—40° der Einw. von HCN nd NH_3 und verseift das Prod. durch Kochen mit Barytwasser, so erhält man eben der bereits von Fischer und Hirschberger (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 70) beschriebenen *d-α-Mannoheptonsäure* (Ausbeute 60—80%) eine aus dem eaktionsprodukt durch Erhitzen mit Phenylhydrazin zu isolierende *d-β-Mannoeptonsäure* (Ausbeute 5%). Das Phenylhydrazid derselben, $C_{13}H_{20}O_7N_2$, farbse Nadeln aus 70%ig. A., schm. bei 190°, ist l. in ca. 12 Tln. k. W., unl. in ., Ä. und zeigt in wss. Lsg. $[\alpha]_D^{27} = -25{,}8°$. Durch Erhitzen mit Pyridin wird α-Mannoheptonsäure partiell in die β-Säure übergeführt und umgekehrt. Erhitzt an d-β-Mannoheptonsäure im Vakuum auf 100°, löst das gebildete Lacton in W. id schüttelt die wss. Lsg. mit 2,5%ig. Na-Amalgam unter Zusatz von H_2SO_4, so folgt Reduktion zu *d-β-Mannoheptose*, $C_7H_{14}O_7$, Krystalle aus W., l. in A. — Nitrophenylhydrazon, $C_{13}H_{19}O_8N_3$, gelbe Nadeln aus W., F. 198°, Zers.-Punkt 203°, in A., fast unl. in Ä. — Durch Schütteln mit Na-Amalgam in 10%ig. Lsg. wird β-Mannoheptose weiter reduziert zu *d-β-Mannoheptit*, $C_7H_{16}O_7$ (I.), Nadeln aus %ig. A. oder W., F. 217°, $[\alpha]_D^{22} = +2{,}27°$.



Durch Reduktion von *d-β-Galaheptose* mit Na-Amalgam erhält man *d-β-Galatit*, $C_7H_{16}O_7$ (II.), Nadeln aus 70%ig. A., F. 141—144°, wl. in A. — Die aus em Ca-Salz durch das saure K-Salz hindurch dargestellte *d-α-Mannoheptarsäure*, $H)_2C\cdot(CHOH)_5\cdot CO_2H$, schm. bei 168°, zeigte (nach 48 Stdn.) $[\alpha]_D^{30} = -17{,}9°$ und wies sich als optischer Antipode der d-α-Galaheptarsäure. — *d-α,α-Mannooctonsäurelacton* ergibt beim Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,2) *d-α,α-Mannooctarsäurelacton*, $H_{10}O_8$, farblose Prismen aus W., Zers.-Punkt 289°. Das aus diesem Lacton gewonnene Na-Salz der d-α,α-Mannooctarsäure (III.) erwies sich als inaktiv. (Journ. Biol. Chem. **23**. 327—37. Nov. 1915. Baltimore. Johns Hopkins University.) Henle.

C. Kelber, *Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit dlen Metallen bei Zimmertemperatur.* Bei hoher Temp. reduzierte unedle Metalle nen sich, bei geeigneter Herst. des Katalysators, zur Hydrogenisation von mehrhen Bindungen bei Zimmertemp. und bei Atmosphärendruck. Die katalytische

Wrkg. des durch Reduktion bei 450° hergestellten *Ni* ist sehr gering, sie wir aber sehr groß, wenn man die zu erhitzende Verb. (am besten basisches Ni-Ca bonat) auf einen geeigneten Träger (Infusorienerde, Floridableicherde, Hydrosilicat des Al und Mg, auch Blutkohle usw.) bringt. Die Hydrogenisation kann in ws und in wss.-alkoh. Lösung ausgeführt werden, in rein alkoholischer Lösung ve läuft sie langsamer. Auch in Bzl., Aceton, Ä. u. Essigäther verläuft die Reduktio langsamer als in W.; die Hydrogenisationsgeschwindigkeit wird aber durch Zugab von wenig W. erhöht. In Chlf. findet die H-Aufnahme nur langsam statt. U einen Vergleich der Wrkg. des Ni mit der des *kolloidalen Pd* zu bekommen, i die *Knallgaskatalyse* ausgeführt worden. Die katalytische Wrkg. des auf eine Träger befindlichen Ni übertrifft zuerst die des Pd, nimmt dann langsam ab un wird schließlich von der des Pd erreicht u. überholt. Ein bei 450° ohne Träger he gestelltes Ni gab bei der Knallgaskatalyse ein negatives Resultat; auch bei 310° he gestelltes Ni war wenig wirksam. Dagegen gelingt es auch, mit dem aus basische Carbonat ohne Träger bei 450° hergestellten Ni H an mehrfache Bindunge anzulagern; günstiger wirkt das bei 310° hergestellte Ni, am günstigsten d auf dem Träger niedergeschlagene Ni-Katalysator. Außer *Zimtsäure*, *Phenylpr piolsäure* usw. konnten auch *fettsaure Salze* in wss. Lsg. bei etwas erhöhter Tem reduziert werden.

Experimentelles. *Zimtsäure* (0,75 g) in 50%ig. A. wird in Ggw. von 0,5 Ni (bei 310° hergestellt) in 65 Min., in Ggw. von 3 g Ni in 20 Min. reduziert; d Na-Salz wird in wss. Lsg. in Ggw. von Ni in 15—20 Min. reduziert. — Die R duktion von *phenylpropiolsaurem Na* (1 g) in Ggw. von Ni (bei 310° reduziert, 3 erforderte 20—25 Min. Ebenso rasch verlief die Reduktion von *Chininchlorhydr* — Mit dem auf Floridableicherde niedergeschlagenen Ni-Katalysator wurden no bessere Resultate erzielt; Vf. verwendete für je 0,75—1 g Substanz 5 g des 10 Ni enthaltenden Katalysators. Die Reduktion der Zimtsäure in Ggw. des bei 45 hergestellten Ni (ohne Träger) in 50%ig. A. erforderte 75 Min., die des Na-Salz (0,75 g Substanz, 3 g Ni) 130 Min. Die zu den Reduktionen verbrauchten H-Meng waren etwas größer, als die ber.; die Hydrogenisation wurde in Schüttelenten au geführt. — In Eisessiglösung wird Zimtsäure in 15 Min., *Diphenyldiacetylen* 25 Min. (zu α,δ-Diphenylbutan) reduziert. — Durch *Co*, welches durch Reduktio bei 340° erhalten wurde, wird Zimtsäure in 25, Chininchlorhydrat in 60 Minut reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 55—63. 8/1. 1916. [26/11. 1915.] La KRÄMER & FLAMMER, Heilbronn.) SCHÖNFELD.

W. P. Jorissen und **J. A. Vollgraff**, *Elektrische Leitfähigkeit bei der Oxidation des Benzaldehyds und des Pinens.* (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 553—56. C. **1915**. I. 1049.) BYK.

J. Emile Blomén, *Einige Betrachtungen über die Oxypinene.* Ein geschic licher Überblick über Ozon, Ozonträger, Ozonwrkg., Ozonide, deren B. und Ze (Amer. Journ. Pharm. **87**. 199—210. Mai. [30/3.] 1915. Brooklyn N. Y.) DÜSTE

Eyvind Boedtker, *Über einige Homologe des Menthols.* Die Darst. der M tholhomologen erfolgte durch Reduktion der entsprechenden Menthone mittels in Ggw. von feuchtem Ä. — *Methylmenthol*, $C_{11}H_{22}O$, dickliche, campherar riechende Fl., $Kp._{33}$ 129—130°, $D._4^{18}$ 0,9124, $n_D^{20} = 1{,}4692$, Mol.-Refr. 52,0, b 52,1, $[\alpha]_D^{21} = -2°\,26'$ (in Bzl.). Acetat, $C_{13}H_{24}O_2$, aus Methylmenthol und Ess säureanhydrid im Rohr bei 170°, farblose Fl. von strengem Geruch, $Kp._{17}$ 12 $D._4^{18}$ 0,9313, $n_D^{20} = 1{,}4578$, Mol.-Refr. 62,1, ber. 61,7, $[\alpha]_D^{22} = -18°\,7'$ (in Bz — *Äthylmenthol*, $C_{12}H_{24}O$, sehr dickliche, campherartig riechende Fl., $Kp._{13}$ 12

).$^{18}_4$ 0,9246, n_D^{20} = 1,4769, Mol.-Refr. 56,3, ber. 56,7, $[\alpha]_D^{22}$ = +4° 55′ (in Bzl.). Acetat, $C_{14}H_{26}O_2$, farblose Fl. von strengem, aromatischem Geruch, Kp.$_{14}$ 131—132°,).$^{18}_4$ 0,9366, n_D^{20} = 1,4636, Mol.-Refr. 66,6, ber. 66,4, $[\alpha]_D^{21}$ = −6° 6′ (in Bzl.). — *Propylmenthol*, $C_{13}H_{26}O$, Fl., weniger dicklich, als die vorhergehenden niederen Homologen, Kp.$_{27}$ 141—145°, D.$^{18}_4$ 0,9075. n_D^{20} = 1,4675, Mol.-Refr. 60,7, ber. 61,6, $\alpha]_D^{22}$ = +29° 7′ (in Bzl.). Acetat, $C_{15}H_{28}O_2$, Fl. (nicht völlig rein), Kp.$_{30}$ 152°,).$^{18}_4$ 0,9515, n_D^{19} = 1,4741, Mol.-Refr. 71,0, ber. 70,7, $[\alpha]_D^{22}$ = −8° 58′ (in Bzl.). — *Isoamylmenthol*, $C_{15}H_{30}O$, farblose, schwach nach Amylalkohol riechende Fl., Kp.$_{33}$ 150°, D.$^{18}_4$ 0,8985, n_D^{20} = 1,4661, Mol.-Refr. 69,8, ber. 70,5, $[\alpha]_D^{22}$ = +33° 44′ in Bzl.). — *Benzylmenthol*, $C_{17}H_{26}O$, aus Benzalmenthon oder dessen Chlorderivat und Na in Ggw. von feuchtem Ä., sehr dickliche, gelbe Fl., Kp.$_{24}$ 203—205°,).$^{20}_4$ 0,9819, n_D^{20} = 1,5257, Mol.-Ref. 77,0, ber. 76,8, $[\alpha]_D^{20}$ = −43° 19′ (in Bzl.). — *Benzalmenthon*, $C_{17}H_{22}O$, D.$^{19}_4$ 1,0207, n_D^{20} = 1,5555, Mol.-Refr. 74,5, ber. 74,9, $\alpha]_D^{21,5}$ = −116° 48′. — *Benzylmenthon*, $C_{17}H_{24}O$, aus Menthon und Benzylchlorid Ggw. von Na-Amid, gelbliche Fl., Kp.$_8$ 177°, D.$^{18}_4$ 0,9979, n_D^{18} = 1,5232, Mol.-efr. 74,9, ber. 75,3, $[\alpha]_D^{23}$ = +28° 4′ (in Bzl.). (Bull. Soc. Chim. de France [4] '. 360—67. 5—20/8. [Juli.] 1915. Christiania. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Hans Rupe und **Martin Iselin**, *Über Abkömmlinge des Methylencamphers.* ie Vff. haben den Methylencampher und seine Abkömmlinge benutzt, um die nterss. über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-tiver Substanzen fortzusetzen. Hierfür war die Lückenbindung zwischen dem mpherring und seinen asymmetrischen Kohlenstoffatomen und den mit dem thylenreste verbundenen Gruppen, sowie die Konjugation dieser Doppelbindung t derjenigen der Ketogruppe besonders erwünscht. In der Einw. von Magnesium-logenalkylen- oder -arylen auf das Chlorid des Methylencamphers fanden die Vff. Verf., welches erlaubte, beliebige Gruppen in den Methylencampher einzuführen. s Chlorid selbst ließ sich aus Oxymethylencampher u. Thionylchlorid darstellen. ese Umsetzung, welche gewöhnlich bei Halogenketonen nur als Nebenrk. (wenn erhaupt) verläuft, wird hier zur Hauptrk. Über den Verlauf dieser Rk. mit den schiedenen Magnesiumhalogenalkylen wurden im allgemeinen die Angaben von ÄTH (Monatshefte f. Chemie **34**. 1965; C. **1914**. I. 865) bestätigt gefunden. Sub-nzen, welche durch Einw. des Magnesiumhalogenalkyls auf die Ketogruppe ent-nden wären, konnten in keinem Falle erhalten werden. Daß die entstandenen bb. wirklich Abkömmlinge des Methylencamphers sind, geht daraus hervor, daß mit Phenyl- und Cyclohexylmagnesiumbromid dargestellten Körper mit den auf erem Wege gewonnenen Benzal- und Hexahydrobenzalcampher identisch sind. Überdem wurde bei zwei Ozonspaltungen das zu erwartende Campherchinon neben phersäure in reichlicher Menge erhalten. Die andere Komponente konnte in em Falle als Isovaleriansäure aufgefunden werden, während die im anderen e entstandene Phenylessigsäure, wie noch besonders nachgewiesen wurde, von n fast vollkommen verbrannt wird. Die strenge Übereinstimmung der bei der schen (polarimetrischen) Unters. ermittelten Zahlen und der mit ihrer Hilfe

Spezifische Exaltationen ΣE	α	D	β	γ	$\beta-\alpha$	$\gamma-\alpha$
ylmethylencampher	0,73	0,76	0,86	0,93	25,7%	23,4%
ylmethylencampher	0,70	0,72	0,81	0,87	21,9 „	20,0 „
utylmethylencampher	0,75	0,79	0,88	0,95	25,0 „	22,5 „
zylmethylencampher	0,77	0,81	0,95	—	28,2 „	—
äthylmethylencampher	0,68	0,72	0,82	—	23,9 „	—
nylpropylmethylencampher . .	0,74	0,77	0,87	—	22,3 „	24,3 „

konstruierten Kurven zeigt, wie diese Körper unter sich zwei homologe Reihe bilden. Besonderer Wert wurde auf die Best. der Rotationsdispersion gelegt. D Methode der Rotationsdispersionsbest. u. die daraus gezogenen theoretischen Schlüs sind kürzlich (LIEBIGS Ann. **409**. 327; C. **1915**. II. 888) ausführlich besproch worden (vgl. umstehende Tabelle).

Bei der refraktometrischen Unters. der flüssigen Substanzen aus der Reihe d Methylencamphers stellte sich zwar eine ziemlich große Differenz in den mol kularen Exaltationen der aliphatischen u. aromatischen Verbb. heraus, dafür zeig aber die spezifischen Exaltationen beider Reihen eine bemerkenswerte Überei stimmung. Diese spezifischen Exaltationen können als charakteristisch für ei „gestörte Konjugation" betrachtet werden. Die Störung, welche die Konjugati der beiden Doppelbindungen der Methylen- u. der Ketogruppe erleiden, wird dur den Campherring selbst hervorgerufen.

Experimenteller Teil. [In einer Fußnote berichtigen die Vff., daß der v RUPE u. TOMI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 3075; C. **1915**. I. 84) angeblich a Carvon u. α-Methylbenzylmagnesiumbromid erhaltene *KW-stoff* $C_{16}H_{20}$ vom F. 12 sich als das schon bekannte Diphenyldimethyläthan erwiesen hat, das aus α-Meth benzylbromid und Magnesi entsteht.] *Methylencampherch rid* (I. R = Cl.) Aus Ox methylencampher und Thionylchlorid. Farbloses, bald gelb werdendes Öl. Erst bei Eiskühlung zu einer campherartigen M. $Kp._{12,5}$ 113°. Riecht pfefferwurzart. Liefert in der Kälte mit trockenem HBr ein kryst. Additionsprod. Die B. c Chlorids aus dem Oxymethylencampher verläuft endothermisch. — *Methylmethyl campher* (*Äthylidencampher*), $C_{12}H_{18}O$ (I. R = CH_3). Aus vorstehender Verb. r Methylmagnesiumbromid. $Kp._{12}$ 109—110°. Krystalle vom F. 28—29°, sll. in d gebräuchlichen Lösungsmitteln. Riecht campherartig aromatisch. $[\alpha]_D^{20}$ = 178,1° (in Bzl. p = 9,99). — *Äthylmethylencampher* (*Propylidencampher*), $C_{13}H_{20}O$ (I. R = C_2H_5). Analog mit Äthylmagnesiumbromid. Farbloses, aromatisch riechendes Öl, $Kp._{13}$ 121—122°, $D.^{20}_4$ 0,9448, $[\alpha]_D^{20}$ = 172,95° (fl.) 171,26° (in A. p = 9,99) 157,0° (in Bzl. p = 10,05), n_D = 1,49042. ΣE für α = 0,73, für $\beta-\alpha$ = 25,7%, für $\gamma-\alpha$ = 23,4%. — *n-Propylmethylencampher* (*n-Butylidencampher*), $C_{14}H_{22}O$ (I. R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$). Analog mit n-Propylmagnesiumbromid. Farbloses, aromatisch riechendes Öl. $Kp._{12}$ 131—132°, $D.^{20}_4$ 0,9380, $[\alpha]_D^{20}$ = 161,95° (fl.) 149,32 (in Bzl. p = 9,38) n_D = 1,48946. ΣE für α = 0,70, für $\beta-\alpha$ = 21,9%, für $\gamma-\alpha$ = 20,0%. — *Isobutylmethylencamphylencampher* (*Isoamylidencampher*), $C_{15}H_{24}O$ [I. R = $CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$]. Analog mit Isobutylmagnesiumbromid. Aromatisch riechendes Öl, $Kp._{12}$ 136—138° (F. i. D.), $D.^{20}_4$ 0,9275, $[\alpha]_D^{20}$ = 156,69° (fl.) 145,04° (in Bzl. p = 9,98), n_D = 1,48772. ΣE für α = 0,75, für $\beta-\alpha$ = 25,0%, für $\gamma-\alpha$ = 22,5%. Liefert bei der Ozonspaltung Campherchinon, Camphersäure und Isovaleriansäure. Aus Methylencampherchlorid und Allylmagnesiumbromid wurde ein stark chlorhaltiges Öl erhalten, das mit alkoh. KOH einen *KW-stoff* $C_{10}H_{14}$ oder C_{10+n} bildet. Borneolartig riechendes, farbloses Öl, $Kp._{13}$ 107—108°.

Phenylmethylencampher (*Benzalcampher*) (I. R = C_6H_5). Aus Methylencampherchlorid u. Phenylmagnesiumbromid. Farblose Krystalle aus A. oder PAe., F. 98°, $[\alpha]_D^{20}$ = 426,55° (in Bzl. p = 10,01). — *Benzylmethylencampher* (*Phenäthylidencampher*), $C_{18}H_{22}O$ (I. R = $CH_2 \cdot C_6H_5$). Analog mit Benzylmagnesiumchlorid. Schwach grünlichgelbes, dickliches Öl. $Kp._{12}$ 199—202° (F. i. D.), $Kp._{0,1}$ 124—126° (F. i. D.), $D.^{20}_4$ 1,0250, $[\alpha]_D^{20}$ = 129,00° (fl.), 115,72° (in Bzl. p = 9,97), 129,83° (in A. p = 9,93) n_D = 1,54948. ΣE für α = 0,77, für $\beta-\alpha$ = 28,2%. Als Nebenprod. entsteht ein halogenhaltiges Öl, das mit alkoh. KOH eine *Verb.* $C_{12}H_{14}O$ (?) liefert. Farbloses, leichtflüssiges, fast geruchloses Öl, $Kp._{14}$ 143—144,5°. Benzylmethy-

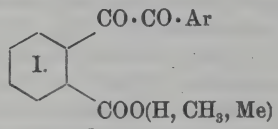
ampher liefert bei der Ozonspaltung Campherchinon, Camphersäure, Benzoesäure nd geringe Mengen Phenylessigsäure. — *Phenäthylmethylencampher* (*Phenylpropylidencampher*), $C_{19}H_{24}O$ (I. R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$). Aus Methylencampherchlorid nd Phenäthylmagnesiumbromid. Dickliches, schwach gelbliches, geruchloses Öl. Kp.$_{13,5}$ 208—210° (F. i. D.), Kp.$_{0,1}$ 152—154° (F. i. D.), D.$^{20}_4$ 1,0094, $[\alpha]_D^{20}$ = 127,99° fl.), 117,70° (in Bzl. p = 9,97), n_D = 1,54035. ΣE für α = 0,68, für $\beta-\alpha$ = 3,9%. — *Phenylpropylmethylencampher* (*Phenylbutylidencampher*), $C_{20}H_{26}O$ (I. R = $H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$). Analog mit Phenylpropylmagnesiumbromid. Schwach gelbliches, dickes, geruchloses Öl. Kp.$_{15}$ 221—223°, D.$^{20}_4$ 0,9990, $[\alpha]_D^{20}$ = 113,33° (fl.), 08,03 (in Bzl. p = 10,0), n_D = 1,53735. ΣE für α = 0,74, für $\beta-\alpha$ = 22,3%, ür $\gamma-\alpha$ = 24,3%. — *Cyclohexylmethylencampher* (*Hexahydrobenzylidencampher*), $_{17}H_{26}O$ (I. R = C_6H_{11}). Analog mit Cyclohexylmagnesiumbroid. Kp.$_{11}$ 171—173°. arblose Prismen aus Gasolin, F. 46—48° bei sehr langsamem Erwärmen. $[\alpha]_D^{20}$ = 28,13° (in Bzl. p = 9,99). — *α-Naphthylmethylencampher*, $C_{21}H_{22}O$ (I. R = $C_{10}H_7$). nalog mit α-Naphthylmagnesiumbromid. Kp.$_{12,5}$ 253—254°. Farblose Prismen aus .. oder Lg., F. 98—99,5°; ll. in Ä. u. Bzl., zwl. in A., wl. in Lg. $[\alpha]_D^{20}$ = 353,62° n Bzl. p = 10,0). Das entsprechende Diphenylderivat des Methylencamphers onnte aus p-Joddiphenyl, Magnesium u. Methylencampherchlorid nicht mit Sicherheit erhalten werden. Bei der Einw. von Magnesium auf Methylencampherchlorid ntsteht ein Gemenge zweier noch nicht untersuchter Verbb. vom F. 183—184°, ezw. 280—281°, das auch bei den vorerwähnten Rkk. häufig als Nebenprod. beobachtet wurde.

Die Vff. haben einige der vorstehend beschriebenen Körper reduziert, um die hysikalischen Eigenschaften der Reduktionsprodd. kennen zu lernen. Bezüglich es Drehungsvermögens ist besonders zu beachten, daß durch die Reduktion ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht. Die Reduktionsprodd. leiten sich so, abgesehen davon, daß sie in zwei Formen auftreten können, von einer ptisch ganz anders zu bewertenden Form ab, als die Methylencampherabkömmge. Ein direkter Vergleich ist also nicht möglich. — *Isoamylcampher*, $C_{15}H_{26}O$. [I. R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$]. Aus Isobutylmethylencampher im Methylkohol mit atriumamalgam und Essigsäure. Farb- und geruchloses, ziemlich leichtflüssiges , Kp.$_{14}$ 140° (F. i. D.). D.$^{20}_4$ 0,9197, $[\alpha]_D^{20}$ = 66,78° (fl.), 42,34° (in Bzl. p = 10,05), = 1,47015. ΣE für α = 0,15, für $\beta-\alpha$ = 0,9%, für $\gamma-\alpha$ = —1,1%. — *enäthylcampher*, $C_{18}H_{24}O$ (II. R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$). Analog aus Benzylmethylenmpher. Kp.$_{15}$ 201—202°. Weiße, zugespitzte Prismen aus verd. A., F. 60—61°. $]_D^{20}$ = 22,82° (in Bzl. p = 10,0). — *Phenylpropylcampher*, $C_{19}H_{26}O$ (II. R = $CH_2 \cdot$ $_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$). Analog aus Phenäthylmethylencampher. Farbloses Öl, Kp.$_{15}$ 208 210° (F. i. D.). D.$^{20}_4$ 1,0008. $[\alpha]_D^{20}$ = 52,37° (in Bzl. p = 9,97), n_D = 1,52883. E für α = 0,47, für $\beta-\alpha$ = 14,2%. Auffallend ist beim Isoamylcampher der ße Unterschied in der Polarisation zwischen ungel. Substanz u. benzolischer Lsg., wie die niedrige Drehung des Phenäthylcamphers. Da er der einzige feste Körper ter den hier untersuchten Verbb. ist, mag er vielleicht — infolge der Neubildung es asymmetrischen Kohlenstoffatoms bei seiner Synthese — einer anderen optischen ihe angehören, als die übrigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 25—50. 8/1. 1916. [11. 1915].)

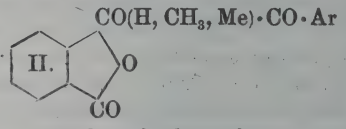
POSNER.

A. Hantzsch und **A. Schwiete**, *Über die Isomerie der Benzil-o-carbonsäuren und ihrer Derivate.* Vff. haben in den von GRAEBE nachgewiesenen farblosen und gelben Formen der *Benzil-o-carbonsäure* und ihren Derivaten *Chromoisomerie* nachgewiesen, die als *Keton-Oxylacton-Isomerie* erkannt wurde. Von GRAEBE sind die beiden Formen der Monocarbonsäure und teils farblose, teils gelbe Salze der *Dialkylsäure* beschrieben; ferner neben den gelben Dialkylestern auch farblose

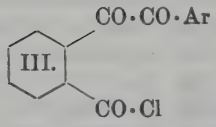
Ester, welche von HÖNIGSBERGER (LIEBIGS Ann. **311**. 266) als Monoalkylest betrachtet, von Vff. aber als Dialkylester und als monomolar erwiesen werd konnten. Außer den Estern wurden zwei farblose Säurechloride von verschi dener Reaktionsfähigkeit und bisweilen auch farblose und gelbe Formen ein und desselben Salzes isoliert. Für die chromoisomeren SS., Salze und Ester e geben sich die Formeln I. u. II., für die nicht chromoisomeren (farblosen) Säur chloride die Formeln III. und IV. — Von der Dicarbonsäure und ihren Derivat sind drei isomere Reihen zu erwarten: diketoide, ketoid-lactoide und dilactoi Formen. Die untersuchten Verbb. waren aber nur diketoid oder dilactoid. So b sitzt das stabile Chlorid der Dicarbonsäure die dilactoide Formel V.



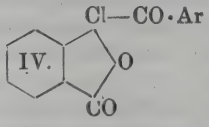
Gelbe Ketoformen



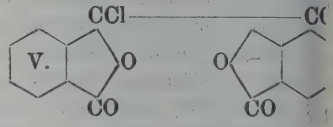
Farblose Oxylactonformen

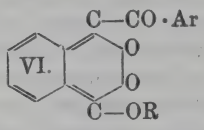


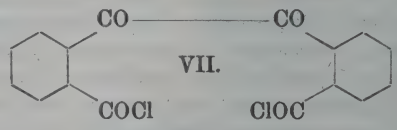
Echte ketoide Säurechloride



Oxylactonchloride



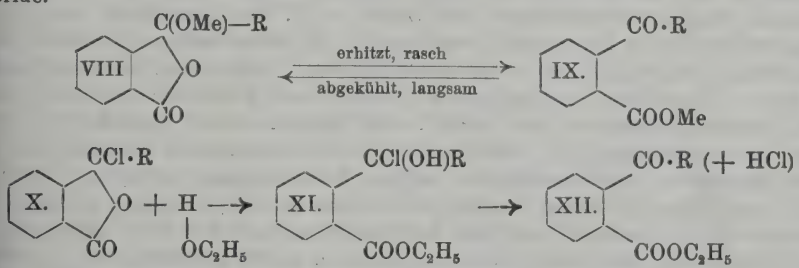




Die Isomerie der Benzil-o-carbonsäuren und ihrer Derivate ist ein Spezialfl der von HANS MEYER nachgewiesenen Strukturisomerie von Estern und Chloriden der o-Benzoylbenzoesäure. Auch für die freien *o-Benzoylbenzoesäuren* und ih Salze ist Strukturisomerie zu erwarten. Die Konstitution der beiden chromoi meren Reihen wurde optisch und chemisch bestimmt. Es wurde zunächst d *Absorptionsspektrum der o-Benzoylbenzoesäureester* bestimmt. Ähnlich dem *Ben phenon* absorbieren die ketoiden Ester, die mit ihnen optisch identischen Salze u die freie S., die also optisch sämtlich der ketoiden Formel: $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO$ (H, Na, CH_3) entsprechen, während der nach MAYER lactoide Ester schwächer u. e facher absorbiert. — *Die gelbe Reihe der Benzil-o-monocarbonsäure und Dicarbo säure* ist infolge der optischen Ähnlichkeit mit *Benzil* als diketoid ($C_6H_5 \cdot C$ $CO \cdot C_6H_4 \cdot COOR$ u. $COOR \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOR$) aufzufassen. Für die gel Reihe ist also die chinoide Formel VI. ausgeschlossen. Die farblosen Est der Dicarbonsäure sind lactoid. Hiernach sind auch die gelben freien S. und die gelben Salze ketoide Benzilderivate, die farblose Monocarbonsäu und die farblosen Salze Oxylactonderivate. Die chromoisomeren Benzilcarbo säurederivate sind im Gegensatz zu den Dioxyterephthalsäurederivaten (ver. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 797; C. **1915**. II. 136) einander optis ganz unähnlich. Diese *Oxylacton-Keton-Isomeren* sind etwa in gleichem Grade v schieden, wie die Keto-Enol-Isomeren des Acetessigesters. Die beiden optisch äl lichen und farblosen *Benzil-o-dicarbonsäurechloride* lassen sich chemisch scharf u terscheiden. Das eine (VII.) reagiert mit W. und Alkoholen, wie ein echtes Säu chlorid, das andere (V.) ist gegen A. indifferent und ist als ein Oxylactonchlo aufzufassen. Das indifferente Chlorid ist mit *Diphthalyldichlorid* identisch. Ie

Ketonnatur der gelben Salze ergibt sich auch aus ihrer Beständigkeit in alkal. Lsg. Die Ketonnatur der gelben Ester konnte chemisch nicht bewiesen werden, da sie mit Phenylhydrazin und NH_2OH unter normalen Bedingungen nicht reagieren. Die gelben Ester werden aber als echte Carbonsäureester durch Alkali viel rascher verseift, als die farblosen Oxylactonester. Die An- oder Abwesenheit der Körperfarbe genügt nicht, um die gelben Formen als Benzil-, die farblosen als Oxylactonderivate anzusehen; dies folgt aus der Farblosigkeit des echten Benzildicarbonsäurechlorids und aus dem Verhalten der Keton- und Lactonformen gegen konz. H_2SO_4. Die farblosen Lactonester der Benzildicarbonsäure und die lactoide freie S. sind in H_2SO_4 mit gelber Farbe, die gelben ketoiden Ester dagegen farblos l. Die Lsg. des Lactonesters ist mit der der freien S. in H_2SO_4 optisch identisch. Daß die alkalistabilen Ketoformen in H_2SO_4 instabil sind, läßt sich dadurch beweisen, daß sich die farblose Lsg. der gelben Ketoester allmählich unter Verseifung in die gelbe Lsg. der lactoiden S. verwandelt. Die Isomerien der Säuren u. Salze sind auf den festen Zustand beschränkt und verschwinden in Lsg. — Es gelang den Vff. nicht, die farblose Diphthalylsäure in die echte gelbe Benzildicarbonsäure umzuwandeln, — Die Alkalisalze und das Ca-Salz der Monocarbonsäure sind gelb, das Ag-Salz aber farblos. Die Alkali-, Ba- und Ag-Salze der Dicarbonsäure sind farblos, das Ca-Salz ist gelb. Da Alkali- und Erdalkalisalze einer u. derselben S. optisch nicht verschieden sind, so bedeutet die Verschiedenfarbigkeit der Salze einen indirekten Nachweis von Chromoisomerie; letztere läßt sich aber auch direkt nachweisen: so werden z. B. die Alkalisalze der Dicarbonsäure bei 130°, ohne zu schm., gelb und werden dann erst sehr langsam (bei Zimmertemp.) farblos.

Umlagerungen zwischen den beiden isomeren Reihen. Die isomeren Salze lagern sich um im Sinne der Formeln VIII, und IX. Ähnlich verhalten sich die beiden Benzilmonocarbonsäuren. Einseitig ist die Umlagerung der isomeren Chloride.



Nur das II. echte Säurechlorid der Benzilmonocarbonsäure ist in das schwerer umzuwandeln; das echte Dicarbonsäurechlorid ist überhaupt nur schwer zu erhalten. Die echten Säurechloride sind also hier die labilen, die Chloride der Oxyketone die stabilen Formen. Bei den Estern ist dagegen die Ketoform die stabilere. Lactoide Ester der Monocarbonsäure wurden überhaupt nicht erhalten. Aus den ketoiden Chloriden beider SS. bilden sich durch A. die ketoiden Ester (vgl. X. bis II.). — Die isomeren Ester und Säurechloride werden durch Lösungsmittel unverändert gel. Die Elektrolyte gehen dagegen bei ihrer Lsg. ineinander über und bilden Lösungsgleichgewichte, die mit unmeßbarer Geschwindigkeit erreicht werden; sie liegen praktisch weitgehend auf der Seite der gelben echten Ketoformen. Alle farblosen Salze der Mono- und Dicarbonsäure, ebenso die farblose Monocarbonsäure geben gelbe Lsgg., die mit denen der gelben Salze identisch sind. Daß die Lsgg. die Salze in der Ketoform enthalten, zeigt sich am deutlichsten bei den rets farblosen Lsgg. der *o-Benzoylbenzoesäure*, da die Lsgg. ihrer Salze in W. u.

A. mit der alkoh. Lsg. des ketoiden Esters optisch identisch sind. Die wss. Sal lsgg. der Benzilmono- und Dicarbonsäure werden durch Alkaliüberschuß optis nicht verändert. — Die Lsgg. der freien Benzoylbenzoesäure und der Benzilmon carbonsäure in A. oder Eg. zeigen optisch zwar den Ketontypus. Jedoch deute die Absorptionskurven darauf hin, daß die Lsgg. ein nach der Ketonseite ve schobenes Gleichgewicht: Ketonsäure ⇌ Oxylacton enthalten.

Übersicht über die Isomeren und ihre Übergänge (unbekannte Fo men sind eingeklammert):

Ketoide Reihe, gelb		Lactoide Reihe, farblos
Ester der Dicarbonsäure	ca. 200° in A. ←	Ester der Dicarbonsäure
Ester der Monocarbonsäure		[Ester der Monocarbonsäure]
[Freie Dicarbonsäure]	erhitzt ←	Freie Dicarbonsäure
Freie Monocarbonsäure		Freie Monocarbonsäure
Alkali- und Erdalkalisalze der Monocarbonsäure		Ag-Salz der Monocarbonsäure
K, Na-, Ag-Salz der Dicarbonsäure	ca. 130° ⇌ gew. Temp.	K-, Na-, Li-, NH_4-, Ag-Salz der Dicarbonsäure
Farblos		Farblos
Labile echte Säurechloride		Stabile Oxylactonchloride
Farblos		Gelb
Lsgg. der Ketoformen in konz. H_2SO_4	→	Lsgg. der Lactonformen in konz H_2SO_4

Experimentelles. Der Molekularzustand der farblosen *Benzil-o-monocarbo säure* kann nicht bestimmt werden, da alle Lsgg. sofort gelb und optisch identis mit der gelben S. werden. Alle *Alkali-* und *Erdalkalisalze* sind gelb und n Ausnahme des Ca-Salzes in sirupösen, glasartig erstarrenden Massen zu erhalte *Ag-Salz*, farblos, krystallinisch, die Lsgg. in W. und Acetonitril sind gelb. *Säurechloride.* Das Lactonchlorid entsteht bei achtstündigem Erwärmen der mit Thionylchlorid auf 80° unter Ausschluß von Feuchtigkeit; farblose Krystal F. 128°. Das echte Säurechlorid entsteht beim Erwärmen der S. in CS_2 n PCl_5; farblose Krystalle aus k. Chlf. oder Bzl., F. 61—63° (unscharf); zeigt al Rkk. der Säurechloride; bei der Dest. im Vakuum bildet sich Anthrachinon. D Umwandlung in das Lactonchlorid erfolgt durch Erhitzen des rohen Chlorids Chlf. und Fällen mit PAe. — *Methylester*, gelb, F. 117°. Farblose, lactoide Est wurden nicht erhalten. Aus dem Lactonchlorid und $NaOC_2H_5$ bildet sich d gelbe Ester. — *Benzil-o-dicarbonsäure*, erhalten durch Oxydation der Diphthaly lactonsäure (vgl. REISSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1484; C. **1913**. II. 14 mit $KMnO_4$; F. 273° (aus h. Phenol); kaum l. in den üblichen Lösungsmitte Verss., die S. in die gelbe, wahre Dicarbonsäure umzuwandeln, sind fehlgeschlage Die *Alkali-* und *Erdalkalisalze* sind mit Ausnahme des gelben *Ca-Salzes* farblo Oxylactonsalze; sie werden beim Erhitzen gelb und bei Zimmertemp. langss wieder farblos; die Lsgg. sind gelb. — Die *isomeren Säurechloride* entstehen bei Erhitzen der S. mit Thionylchlorid auf 130°; das Lactonchlorid scheidet si alsdann in farblosen Krystallen, F. 250—253°, aus; es ist identisch mit dem a Diphthalyl und PCl_5 erhaltenen Chlorid (vgl. ADOR, LIEBIGS Ann. **168**. 236); wi selbst bei längerem Kochen mit A. nicht in den Ester umgewandelt. Das ech Säurechlorid wird aus dem Bzl.-Extrakt des Rückstandes isoliert; F. 194—19 (aus Eg.); wird nur in geringer Menge erhalten; geht durch A. in den gelb Ketoester über. — Die gelben echten Ester entstehen aus dem echten Säu chlorid und aus dem Lactonchlorid. *Dimethylester*, B. aus dem Lactonchlorid u

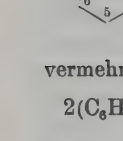
$NaOCH_3$; gelbe Krystalle, F. 192—193°. Die farblosen Lactonester entstehen beim Verestern der S. in Ggw. von HCl und sind mit den von GRAEBE (LIEBIGS Ann. **242**. 229) dargestellten identisch; sie sind jedoch nicht Mono-, sondern Dialkylester (F. des *Dimethylesters* 275°, des *Diäthylesters* 174°). Sie gehen beim Erhitzen der alkoh. Lsgg. auf ca. 200°, zweckmäßig in Ggw. einer Spur HCl, in die ketoiden Ester über. — Die Mol.-Gew.-Beistst. ergaben, daß die gelben und farblosen Formen der Benzil-o-carbonsäuren echte Isomere sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 213—26. 8/1. 1916. [24/11. 1915].) SCHÖNFELD.

Hans Fischer, *Über das Urinporphyrin.* I. Mitteilung. Das im pathologischen Harne auftretende Porphyrin, das Urinporphyrin, ist weder mit dem Hämatoporphyrin, $C_{34}H_{38}N_4O_6$, noch mit dem Mesoporphyrin, $C_{34}H_{38}N_4O_4$, identisch. Vf. hat das Urinporphyrin, $C_{41}H_{42}N_4O_{16}$, aus dem Harn eines an Hämatoporphyria congenita leidenden Patienten (vgl. GÜNTHER, Dtsch. Arch. f. klin. Med. **105**. 103) durch Fällen mit Essigsäure erhalten und über den *Methyl-*, resp. *Äthylester* rein darstellen können. Bezüglich der Konstitution des Urinporphyrins sprechen die Versuchsergebnisse gegen eine Annahme einer Paarung mit Glucuronsäure. Das Porphyrin zeigt keine Ablenkung des polarisierten Lichtes, läßt sich durch Erhitzen mit Eg.-HBr und konz. HCl auf 200° nicht spalten. Aus der Darst. der Ester (mit Alkohol und HCl) geht hervor, daß 7 Carboxylgruppen vorhanden sind; die beiden übrigen Atome O wahrscheinlich in Form von Hydroxylgruppen. Die totale Reduktion mit Eg.-HJ ergab in der Säurefraktion *Phonopyrrolcarbonsäure*, die als Pikrat (F. 158—159° unter Zers.) isoliert wurde. Die Ausbeute blieb weit unter der beim Hämin erreichten zurück. Die Basenfraktion fehlt beim Urinporphyrin vollständig. Die Tatsache, daß 2-Methyl-3-carbäthoxy-4-oxypyrrol durch Essigjodwasserstoff (vgl. FISCHER und RÖSE, Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 255; **1914**. I. 1435) zerstört wird, sowie das Fehlen der Basenfraktion sprechen für, daß im basischen Anteil dieses Porphyrins Oxygruppen an den Pyrrolkernen sich befinden. — Nach dem Fällen des Porphyrins aus dem Harn mit Essigsäure und darauffolgender Veresterung bleibt ein ungel. Rückstand, ein schwefelhaltiger Eiweißkörper (49,8% C, 7,19% H, 14,95% N, 4,03% Cl, 1,07% S und 1% Asche), in der CH_3OH-Cl-Lsg. zurück. Eine weitere Unters. des frischen Harnes muß zeigen, ob eine feste Verb. zwischen dem Eiweißkörper und dem Porphyrin vorliegt. — Lichtsensibilisierungsverss. mit dem Urinporphyrin zeigten in einem Falle beim Meerschweinchen positives Resultat. — *Methylester des Urinporphyrins*, $C_{56}H_{58}N_4O_{16}$, erhalten durch Fällen des Urinporphyrins mit Eg. aus Harn, Behandeln mit HCl-Gas in CH_3OH und nach Alkalisierung der Lsg. durch Extraktion mit Chlf.; Nadeln vom F. 290° unter Zers. aus Chlf.-CH_3OH-Lsg.; Mol.-Gew.-Best. nach der Siedepunkterhöhungsmethode in Chlf. ergab 940 (ber. 944,49). — *Äthylester des Urinporphyrins*, $C_{55}H_{77}N_4O_{16}$, Darst. analog dem Methylester, Nadeln vom F. 220°, ll. in h. Eg., l. in Chlf., wl. in h. A. mit tiefroter Fluorescenz; Mol.-Gew. 9 (ber. 1042,6), opt.-inakt. — *Urinporphyrin*, $C_{41}H_{42}N_4O_{16}$, gewonnen durch Verseifung des Methylesters mit Eg.-HBr oder NaOH, Nadeln; aus Pyridinalkohol krystallisiert das Urinporphyrin mit $^1/_2$ Molekül Krystallpyridin, l. in Bicarbonat. — *Komplexes Cu-Salz des Urinporphyrinmethylesters*, $C_{48}H_{54}N_4O_{16}Cu$, hellrote Nadeln aus Pyridin-Eg.; *komplexes Fe-Salz des Urinporphyrinmethylesters*, $C_{48}H_{54}N_4O_{16}FeCl$, Prismen, sintert bei 238° und zers. sich gegen 280°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 1-60. 12/8. [2/7.] 1915. Physiolog. Inst. d. Univ. München.) PFLÜCKE.

Edmund O. von Lippmann, *Ein Vorkommen von Indol und Skatol.* Die Dämpfe, welche die Melasse bei der Entzuckerung mit Baryt oder Strontian beim anhaltenden Kochen mit einem starken Überschuß der alkal. Erden entwickelt,

besitzen einen fäkalartigen Geruch; in noch erhöhtem Maße zeigen ihn gewis Kondensate dieser Dämpfe. Wie eine Unters. dieser letzteren ergeben hat, sin die Träger des Geruches *Indol* und *Skatol*, von denen in einigen Fällen das erstere in anderen aber das letztere sich sogleich in ziemlich reinem Zustande abscheid ließ, während in anderen ein Gemisch beider Stoffe erhalten wurde. Wah scheinlich sind die in der Melasse enthaltenen Reste von Eiweißstoffen oder der Abbauprodd. die Muttersubstanzen der genannten Körper. — Bei früheren Unter des Saftes von bleichen Schößlingen in den Mieten auswachsender Rüben erhi der Vf. neben anderen Prodd. *l-Phenylalanin*, *l-Tryptophan* u. eine *Verb.* $C_{14}H_{18}O_3N$. Letztere krystallisiert in Blättchen vom F. 256°, ist in W. ll., zeigt $\alpha_D^{20} = +9$, gibt mit Mineralsäuren gut krystallisierende Verbb. und entwickelt beim Koch mit Alkalien u. a. Trimethylamin und Indol. Die gleiche Zus. und das gleic Verhalten gegen Alkalien besitzt das Heptaphorin von VAN ROMBURGH (Konin Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **19**. 1250; C. **1911**. I. 154. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 106—7. 8/1. 1916. [4/12. 1915].) SCHMIDT.

Richard Möhlau, *Über die Produkte der Zersetzung von Aluminiumphenolat durch Hitze.* GLADSTONE und TRIBE (Journ. Chem. Soc. London **29**. 158; **39**. ; **41**. 5; **49**. 25; C. **76**. 385; **81**. 178; **82**. 169; **86**. 451; Proc. Royal Soc. Lond **30**. 546) haben gezeigt, daß die Aluminiumsalze aliphatischer Alkohole beim E hitzen neben Al_2O_3 einen Alkohol und ein Olefin oder einen Äther liefern, währe die Aluminiumphenolate unter gleichen Bedingungen neben Al_2O_3 Benzolkohl wasserstoffe, Phenole, Phenoläther und in kleinen Mengen Verbb. von der Z. $C_{13}H_{10}O$ u. von Homologen davon entstehen lassen. Letztere haben sich bei der näheren Unters. als *Xanthene* (siehe Formel) erwiesen. Die Zers. des Aluminiumphenolats z. B. ist nach Art und Menge der entstehenden Stoffe, die vorläufig noch durch Methan, Wasserstoff und Kohlenstoff u vermehren sind, etwa durch folgendes Schema wiederzugeben:



$$2(C_6H_5\cdot O)_3Al_2 \longrightarrow 2Al_2O_3 + 10C + 2H + CH_4 + C_6H_6 + 3C_6H_5\cdot OH + 2(C_6H_5)_2O + C_{13}H_{10}O.$$

Die von den genannten Autoren aus Aluminium-p-kresylat erhaltene Ver $C_{15}H_{14}O$ vom F. 168° ist als *2,7-Dimethylxanthen*, die aus Aluminiumthymolat haltene Verb. $C_{15}H_{14}O$ vom F. 200° als *3,6-Dimethylxanthen* u. die aus Aluminiu o-kresylat dargestellte Verb. $C_{15}H_{14}O$ als *4,5-Dimethylxanthen* aufzufassen. s Dimethylxanthene sind auch die drei als *α*-, *β*- und *γ-Pyrokresol* beschriebenen Verb. $C_{15}H_{14}O$ aufzufassen, die SCHWARZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 2201; 3. 2141) unter den Destillationsprodd. roher Carbolsäure auffand. Das *α*-Pyrokresol, dessen Identität mit dem 3,6-Dimethylxanthen ZMERZLIKAR (Monatshefte f. Chemie **31**. 897; C. **1910**. II. 1822) feststellte, dürfte mit dem aus Aluminiumthymolat erhaltenen Dimethylxanthen vom F. 200° identisch sein. — Das durch Eintragen von Aluminiumspänen in sd. Phenol erhaltene Aluminiumphenolat wird in Retorten erhitzt. Die bis 200° übergehenden, meist aus Phenol bestehenden Anteile werden zur Darst. neuer Mengen Aluminiumphenolat benutzt. Das oberhalb 200° übergehende zähflüssige Öl wird gesondert aufgefangen. Der Rückstand besteht aus Al_2O_3 und Kohle. In einem Sondervers. wurde die Luft durch CO_2 ausgetrieben, und das bei der Zers. auftretende Gas analysiert. Es erwies sich als ein Gemisch von Wasserstoff und Methan. Das zähflüssige Öl wird fraktioniert destilliert. Die Fraktion 1 (bis 130° übergehend) besteht im wesentlichen aus Bzl. und Wasser. Fraktion 2 (bis 200° übergehend) enthält fast nur Phenol, und Fraktion 3 (bis 250° übergehend) neben diesem Phenyläther. Die höher sd. Fraktionen liefern nach er

Behandlung mit NaOH und nochmaliger Fraktionierung der in NaOH unl. Anteile *Xanthen.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 168—71. 8/1. 1916. [21/12. 1915.] Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Ernst Schmidt, *Über den Abbau des Scopolins.* Die Mitteilung von HESS und SUCHIER (S. 158) veranlaßt den Vf., Prioritätsansprüche geltend zu machen. Der Vf. (Arch. der Pharm. **243**. 559; **247**. 80; Apoth.-Ztg. **28**. 667; C. **1906**. I. 141; **1909**. I. 862; **1913**. II. 1310) hat in seinen früheren Mitteilungen die Zugehörigkeit des Scopolins zur Piperidinreihe nachgewiesen und die bei der Oxydation des Hydroscopolins entstehende Dicarbonsäure als N-Methyl-α,α'-piperidindicarbonsäure charakterisiert. Eine ausführliche Mitteilung über die Synthese dieser S. aus Methylamin und Dibrompimelinsäureester erfolgt an anderer Stelle. — *N-Methyl-α,α'-piperidindicarbonsäure.* Sechsseitige Tafeln mit 1 Mol. W, zers. sich bei 214—216°, opt.-inakt. — *HCl-Salz*, $C_8H_{13}O_4N,HCl$. Vielflächige Krystalle; zers. sich bei 224—225°. — *Cu-Salz*, $Cu \cdot C_8H_{11}O_4N + H_2O$. Blaue Nadeln; wird bei 150° wasserfrei. — *$AuCl_3$-Salz*, $C_8H_{13}O_4N,HCl,AuCl_3 + 2H_2O$. Tafelförmige Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 164—68. 8/1. 1916. [17/12. 1915.] Marburg.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

D. R. Hoagland und **L. L. Lieb**, *Die komplexen Kohlenhydrate und die Formen des Schwefels in Seealgen von der Küste des Stillen Ozeans.* Durch Extraktion von Macrocystis pyrifera mit 2%ig. Sodalsg. und Behandlung des Extraktes mit HCl wurde *Alginsäure* erhalten; das Präparat zeigte $[\alpha]_D^{15,5} = -169,2°$, ergab bei der Analyse 42% C und 4,5% H entsprechend der Formel $C_{21}H_{27}O_{20}$ und lieferte bei der Hydrolyse mittels HCl einen Zucker von den Eigenschaften der l-Xylose. Durch Extraktion von Macrocystis pyrifera mit 2%ig. HCl und Behandlung des Extraktes mit A. wurde ein Prod. erhalten, in welchem eine Methylpentose von den Eigenschaften der Fucose nachgewiesen wurde. Iridaea laminarioides ergab bei entsprechender Behandlung d-Galaktose. — Ulva fasciata enthielt 4,4% Gesamt-S, 2,8% S in Form löslicher Sulfate, 0,4% l. organischen S, 1,2% unl. S, 0,1% mit Dampf flüchtigen S. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 287—97. Nov. 1915. Berkeley, California. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Giulio Masoni, *Neuere Untersuchungen über die Einwirkung von Manganverbindungen auf das Wachstum.* Fortsetzung früherer Arbeiten (Staz. sperim. agrar. ital. **44**. 85; C. **1911**. II. 35). Düngung mit Mangansalzen (Sulfat u. Chlorid) bewirkte eine gewisse Wachstumsförderung, doch sind die gewonnenen Resultate noch zu gering zur Entscheidung, ob dem Mn eine spez. Wrkg. auf das Wachstum zukommt. (Staz. sperim. agrar. ital. **48**. 822—38. [Sept.] 1915. Pisa. Landwirtsch.-chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

A. F. Sievers, *Einfluß der Auswahl auf die Alkaloidbildung in der Belladonna.* (Vgl. Journ. of Agric. Research **1**. 129; C. **1914**. I. 399.) Nachdem vom Vf. bereits über die große Verschiedenheit des Alkaloidgehaltes der Belladonnapflanze nachgewiesen worden war, wurden nunmehr Verss. in der Richtung angestellt, Aufschluß darüber zu erlangen, ob der Charakter einer Belladonnapflanze hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Alkaloidbildung durch Fortpflanzung auf Samen oder Stecklinge übertragen werden kann. Es ergab sich, daß die aus den Samen der ausgewählten Stammpflanzen mit hohem, mittlerem und niedrigem Alkaloidgehalt, welche mit Hilfe der Insekten befruchtet worden waren, erhaltene erste Generation

die charakteristischen Eigenschaften der Stammpflanze in bezug auf Alkaloidbildun zeigte. Diese Übereinstimmung war in allen Abschnitten des Wachstums und ir Zeitraum von mindestens zwei Jahren vorhanden. Die Selbstbefruchtung de Pflanzen hatte nur geringen Einfluß auf die Übertragung der Charaktereigenschafter

Die zweite Generation aus durch Kreuzung befruchteten Samen wurde i Arlington, Madison und Timmonsville zur Entw. gebracht. An allen 3 Plätze zeigten sie die gleichen Eigenschaften bezüglich der Alkaloidbildung wie di Stammpflanzen und die erste Generation. Andererseits zeigte aber die an de 3 Orten gebildete Alkaloidmenge erhebliche Unterschiede. — Beziehungen zwische der Stärke der Regenfälle und der Sonnenbestrahlung einerseits und der Alkaloic bildung andererseits konnten nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die durch Stecklinge vermehrten Pflanzen zeigten die gleichen charakteristische Eigenschaften in bezug auf Alkaloidbildung wie die Pflanzen, von denen sie en nommen waren, und wie deren Stammpflanzen. (United States Dep. of Agri Bulletin Nr. 306. 1—20. 15/10. 1915. Washington. Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

A. T. Cameron, *Beiträge zur Biochemie des Jods. II. Die Verteilung des Jod in pflanzlichen und tierischen Geweben.* Teil II. (Forts. von Journ. of Biol. Chen **18**. 335; C. **1914**. II. 1165.) Die Arbeit bringt die Ergebnisse weiterer quantitat tiver Unterss. betreffend den Jodgehalt von Seealgen und anderen niederen Tiere und von Schilddrüse und anderen Organen höherer Tiere. Die Befunde bestätige die Resultate der früheren Unters. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 1—39. Nov. 191 University of Manitoba.) HENLE.

B. Galli-Valerio, *Präcipitin und Trichotoxine für Albumine und Flimmer epithel von Anodonta anatina L.* Die genannte Molluske wurde zu den Verss. be nutzt, da sie sehr schöne Flimmerepithelien auf den Kiemen trägt, mit denen di Gewinnung eines trichotoxischen Serums u. mkr. Beobachtung seiner Wrkg. mög lich erschien. Durch das Serum eines Kaninchens, dem abgeschabte Epithelie und zerkleinerte Stücke des Molluskenkörpers, in physiologischer NaCl-Lsg. zer rieben, wiederholt unter die Haut gebracht waren, wurden Albuminlsgg. aus de gleichen Art, aber auch, allerdings schwächer, aus Limnaea stagnalis, präcipitier Die Flimmerbewegungen des Epithels, sonst bis nach 22 Stdn. zu beobachter wurden durch das Serum rasch gehemmt u. nach einigen Minuten zum Stillstan gebracht. Nach 2 Tagen bei 0—1° hatte das Serum die trichotoxische Wrkg. ein gebüßt; durch frisches Meerschweinchenserum konnte es dann reaktiviert werde wobei der Einfluß des Mengenverhältnisses mit dem von METALNIKOFF (Zentra blatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **25**. 579; vgl. Ann. Inst. Pasteur **14**. 57 C. **1900**. II. 1031) bei Spermotoxinen gefundenen übereinstimmte. (Ztschr. f. Im munitätsforsch. u. exper. Therapie I. **24**. 311—14. 23/11. [16/3.] 1915. Lausann Hygien.-parasitolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Leroy S. Palmer, *Xanthophyll, der wichtigste natürliche gelbe Farbstoff de Eigelbes, Körperfettes und Blutserums der Henne. Die physiologischen Beziehunge des Farbstoffs zum Xanthophyll der Pflanzen.* Hühner wurden in verschiedenartige Weise gefüttert, und zwar erhielten sie teilweise eine xanthophyllreiche, teilweis eine carotinreiche, teilweise eine von Xanthophyll und Carotin freie Nahrung; da Blutserum und Körperfett der Tiere und das Eigelb der von ihnen gelegten Eie wurden auf ihren Gehalt an Xanthophyll und an Carotin untersucht. Die Vers lehren, daß die gelben Farbstoffe des Eigelbes, Körperfettes und Blutserums de Henne physiologisch und chemisch mit den Xanthophyllen und Carotinen de Pflanzen identisch sind, und daß die Henne, im Gegensatz zur Kuh, hauptsächlic

Xanthophyll u. verhältnismäßig wenig Carotin zur Pigmentierung ihres Fettes (und ihrer Eier) (vgl. PALMER, ECKLES, Journ. of Biol. Chem. **17**. 191; C. **1914**. I. 1678. 1679) verwertet. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 261—79. Nov. 1915. Columbia. University of Missouri.) HENLE.

T. B. Aldrich, *Über den Gesamt-N- und α-Amino-N-Gehalt von Pepsinen verschiedener Stärke.* 7 Pepsinmuster verschiedener Stärke wurden auf ihren Gehalt an Gesamt-N und an α-Amino-N untersucht. Je stärker das untersuchte Pepsinpräparat war, desto niedriger war sein Gehalt an α-Amino-N. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 339—43. Nov. 1915. Detroit. Lab. von PARKE, DAVIS & Co.) HENLE.

James W. Jobling und **William F. Petersen**, *Zur biologischen Bedeutung der ungesättigten Fettsäuren.* II. Mitteilung. (I. vgl. C. **1915**. I. 904.) Durch Beseitigung des Antiferments des Antigens, z. B. durch Extraktion einer Serumalbuminlsg. mit Chlf., wird dem Antigen größere Giftigkeit verliehen; Erhöhung des Antifermenttiters in sensibilisierten Tieren ist mit gesteigerter Widerstandskraft gegen den anaphylaktischen Shock verbunden. — Bakterienantifermente bestehen aus deren ungesättigten Lipoiden; die vollkommene Resistenz intakter Organismen beruht wahrscheinlich auf einer potentiellen Lipoidumhüllung. — Eine Zunahme des nichtausfällbaren Stoffes während der Bakteriolyse ist durch mikrochemische Analyse nach FOLIN nicht nachzuweisen. — Komplement u. Serumprotease sind nicht identisch. Jenes, u. zugleich die Serumesterase, wird durch Einw. von Chlf. auf Meerschweinchenserum zerstört, während die proteolytische Wrkg. durch die damit verbundene Antifermentbeseitigung erst ermöglicht wird. — Die Protease kann im Meerschweinchen- u. Kaninchenserum beständig nachgewiesen werden. Sie ist in schwach saurer und alkal. Lsg. aktiv, bei 56° wird die Wrkg. stark beeinträchtigt, bei 70° vollkommen vernichtet, von ungesättigten Seifen wird sie gehemmt. Sie ist nicht spezifisch. Im Hundeserum läßt sich Protease nicht immer nachweisen; nur in pathologischen Fällen ist sie ständig vorhanden, und durch Eiweißbehandlung wird sie in nichtspezifischer Weise vermehrt. Auch im n. Menschenserum läßt sich keine oder nur minimale Wrkg. mit der Chlf.-Methode nachweisen.

Die ABDERHALDENsche Rk. wird von einer Adsorption des Serumantiferments begleitet, denn die Placenta ist nach der Serumbehandlung resistenter gegen proteolytische Fermente, und der Antifermenttiter des benutzten Serums ist vermindert. Es wird nicht das spezifische Gewebe abgebaut, sondern die Spaltprodd. haben ihren Ursprung in den Serumeiweißkörpern. Das Komplement ist an der Rk. nicht beteiligt, wie schon die häufigen positiven Rkk. mit inaktiviertem Serum zeigen. Es ist wenigstens wahrscheinlich, daß mehrere unspezifische Fermente an der Rk. beteiligt sind, worunter wahrscheinlich die Ereptase von Bedeutung ist; die Mitwrkg. spezifischer Elemente, sei es als spezifische Fermente oder als spezifische Adsorptionsprozesse, scheint noch nicht einwandfrei erwiesen.

Die therapeutische Jodwirkung beruht vielleicht auf Verminderung des Antifermentgehaltes. Eine solche ließ sich fortschreitend bei Behandlung von Patienten mit KJ feststellen u. verleiht den proteolytischen Fermenten des Körpers größere Aktivität. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **24**. 292—310. 1/11. [30/1.] 1915. Nashville, Tenn., U. S. A. Patholog. Abteil. der VANDERBILT School of Medicine.) SPIEGEL.

Percy G. Stiles, *Salz und seine Beziehung zur Ernährung.* Erörterungen über die Rolle des Kochsalzes in der Ernährung mit dem Hinweis auf das geringe Salzbedürfnis der Fleischfresser und den starken Salzbedarf der Pflanzenfresser. Der

letztere Umstand wird durch das Überwiegen des Kaligehaltes der Pflanzennahrun zu erklären versucht. (Science Conspectus **5**. Nr. 1; Amer. Journ. Pharm. **87**. 22 bis 223. Mai 1915.) DÜSTERBEHN.

James W. Jobling und **William F. Petersen**, *Serumantitrypsin während de Verhungerns. Studien über Fermentwirkung.* Das plötzliche Anschwellen der N Ausscheidung bei hungernden Tieren kurz vor dem Tode ist von SCHULZ u. vo HEILNER und POENSGEN auf das Auftreten eines neuen Fermentes zurückgeführ worden, kann aber auch durch Verringerung des Antiferments und daraus hervo gehende Entbindung der Proteasewirkung bedingt sein. Zur Klärung des Pro zesses wurden Verss. an Kaninchen und Hunden angestellt. Es ergab sich in de Tat Abnahme des Antitrypsins während der Hungerperiode, begleitet von eine Zunahme des nichtausfällbaren N im Blute, die eine Eiweißzerfallstoxikose an deutet. Auf solche Vergiftungsperioden folgt eine Erhöhung des antitryptische Titers, durch die eine weitere proteolytische Wrkg. im Serum gehemmt werde kann. Die prämortale Erhöhung der N-Ausscheidung folgt kurz auf die Period des niedrigsten antitryptischen Titers und der darauffolgenden Anhäufung vo nichtfällbarem N im Serum. In Bestätigung der Angaben von SCHULZ wird fes gestellt, daß der Tod durch Vergiftung mit Eiweißspaltprodd. verursacht wird, un daß auch während der Hungerperiode die metabolischen Prozesse wesentlich durc eine solche Vergiftung, nicht nur durch die Fettmenge, beeinflußt werden. Bei Hunde wird während solcher Vergiftungsvorgänge Leukocytose beobachtet. Ver dünnung des Serums während der Intoxikation verhindert den Tod nicht, küns liche Erhöhung des antitryptischen Titers durch subcutane Zufuhr von Eierfe verlängert aber die Lebensdauer. Der Eiweißumsatz während der Hungerperiod scheint intim durch das Antitrypsin beeinflußt zu werden. Bei hohem Titer wir wenig, bei niedrigem verhältnismäßig mehr N ausgeschieden. (Ztschr. f. Immun tätsforsch. u. exper. Therapie I. **24**. 219—34. 23/11. 1915. [1/12. 1914.] New Yor Department of Pathology of the College of Physicians and Surgeons. Columbi University.) SPIEGEL.

W. Denis, *Die Einwirkung der Purinaufnahme auf den Harnsäuregehalt d Blutes.* Es wurde der Harnsäuregehalt des Blutes gesunder u. kranker Mensche bei purinarmer u. purinreicher Ernährung bestimmt. Während bei gesunden Pe sonen die Aufnahme von purinreicher Nahrung ohne Einfluß auf den Harnsäur gehalt des Blutes blieb, war bei Kranken, insbesondere bei Nierenkranken, d Gehalt des Blutes an Harnsäure bei purinreicher Kost häufig beträchtlich höh als bei purinarmer Kost. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 147—55. Nov. 1915. Bosto Massachusetts.) HENLE.

W. R. Bloor, *Studien über Blutfett. II. Fettresorption und die Lipoide d Blutes.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **19**. 1; C. **1915**. I. 750.) Hunde, welch 24 Stdn. gefastet hatten, erhielten Fett; kurz vor der Fettverfütterung u. in rege mäßigen Zeitabständen nach derselben wurde der Gehalt des Blutes an Gesamtfet Cholesterin u. Lecithin ermittelt. Der Gehalt an Fettsäuren u. an Lecithin nah unter der Einw. der Fettverfütterung regelmäßig zu, wogegen der Cholesteringeha durch dieselbe kaum oder gar nicht beeinflußt wurde. (Journ. of Biol. Chem. 2 317—26. Nov. 1915. Boston. HARVARD Medical School.) HENLE.

Howard B. Lewis, *Das Verhalten einiger Hydantoinderivate beim Stoffwechse III. Parabansäure.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **14**. 245; C. **1913**. I. 205 Hunde und Kaninchen erhielten per os oder subcutan Parabansäure; der Ha

vurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Harnstoff und NH_3 untersucht. Eine Umwandlung von Parabansäure in Harnstoff ließ sich nicht nachweisen. — Zwischen dem Harnstoffgehalt des Blutes von Hundelebern vor u. nach Durchströmung mit Hundeblut + Parabansäure bestand kein wesentlicher Unterschied. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 281—86. Nov. 1915. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

N. W. Janney und **N. R. Blatherwick**, *Die Stoffwechselbeziehungen der Proteine zu Glucose. III. Bildung von Glucose aus menschlichen Proteinen.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **22**. 203; C. **1915**. II. 964.) Phlorrhizinisierten Hunden wurde menschlicher Muskel verfüttert; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an N und an Glucose untersucht. Die Verss. lehren, daß 100 g verfütterter menschlicher Muskelproteine im diabetischen Organismus 58 g Glucose liefern. Das Verhältnis Proteinglucose : N beträgt für menschliche Körperproteine 3,6 : 1; das Verhältnis Uringlucose : N berechnet sich daraus zu 3,4 : 1. (Journ. of Biol. Chem. **13**. 77—80. Nov. 1915. New York. Montefiore Home.) HENLE.

W. J. V. Osterhout, *Die Messung der Giftigkeit.* Zwei giftige Lsgg. können innerhalb derselben Zeit den Tod lebenden Gewebes verursachen und, von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, die gleiche Giftigkeit besitzen; ihre Giftigkeit kann aber gleichwohl insofern eine verschiedenartige sein, als die eine Lsg. früher als die andere Schädigungen des lebenden Gewebes bestimmter Natur verursacht. Um zwei Lsgg. hinsichtlich ihrer Giftigkeit miteinander zu vergleichen, empfiehlt es sich, die Wrkg. der Lsgg. auf die elektrische Leitfähigkeit lebenden Gewebes zu messen und die Gesamtkurven, welche die Änderungen des elektrischen Widerstandes unter Berücksichtigung der Zeit zum Ausdruck bringen, miteinander zu vergleichen. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 67—70. Nov. 1915. Cambridge. HARVARD University.) HENLE.

Maurice H. Givens und **Andrew Hunter**, *Versuche über das Schicksal von nucleinsaurem Natrium im menschlichen Organismus.* Zwei gesunde Männer nahmen eine Zeitlang eine annähernd konstant zusammengesetzte, fast purinfreie Kost zu sich, welcher an einigen Tagen nucleinsaures Na zugesetzt war. Harn u. Faeces wurden auf ihren Gehalt an Gesamt-N, Harnsäure u. Purinbasen untersucht. Der Gehalt des Harns an Purinbasen wurde durch die Aufnahme von nucleinsaurem Na nicht beeinflußt; der Gehalt an Harnsäure war nach Aufnahme des nucleinsauren Na erhöht, doch wurden nur 14—30% des vereinnahmten Nucleinsäure-N als Harnsäure-N wieder ausgeschieden. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 299—309. Nov. 1915. Ithaca, New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Leo Lucius Sobel, *Praktische Nährböden zur Diagnose von Cholera, Typhus und Dysenterie.* An Stelle des Fleischwassers wird Pilsener Bier als Nährsubstrat angewendet. 500 ccm Bier werden so lange erhitzt, bis sämtlicher A. verdampft ist. Hierauf wird mit der gleichen Menge W. verdünnt, 15 g Agar zugesetzt und 1 Stdn. stehen gelassen. Darauf wird bis zur Lsg. gekocht und zu der noch kochenden Agarlsg. 5 g vorher trocken sterilisierter Milchzucker und 11 g trocken sterilisiertes Kongorot zugesetzt. Hierauf wird nochmals unter Ersatz des verdampften W. aufgekocht. Die Vorschrift für Lackmus-Bieragar ist analog. (Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 1573. 30/12. 1915. Basel.) BORINSKI.

Wilhelm Stern, *Vergleichende Untersuchungen mit festen Choleraelektivnähr böden. Ergänzung zur Aronsonschen Methode.* Der Aronsonsche Cholerafuchsin agar übertrifft die Anreicherungsfähigkeit der von Dieudonné und Esch ange gebenen alkalischen Nährböden. Als Ergänzung des Aronsonschen Nährboden bei welchem die glykolytischen Fermente eine Fehlerquelle bilden können, wir ein flüssiger Nährboden angegeben, der zur Identifizierung der auf Platten ge wachsenen Kolonien mit Vorteil verwendet werden kann. Zur Herstellung des selben werden je 2 g Pepton, Dextrin und Rohrzucker, sowie 0,5 g NaCl unter Er wärmen gelöst und die Lsg. filtriert. Dem Filtrat werden 2,5 ccm einer 10%ige Na_2CO_3-Lsg. zugesetzt; das Ganze wird gekocht, wieder filtriert u. zu je 200 ccm 0,2 ccm 10%ig. Fuchsinlsg. und 2,5 ccm frisch hergestellter Natriumsulfitlsg. hin zugefügt. (Wien. klin. Wchschr. **28**. 1383—84. 16/12. 1915. Nagyszeben. K. u. K Garnisonspital Nr. 22.) Borinski.

G. Seiffert, *Die Mitagglutination der Gärtnerbacillen, ein Hilfsmittel zur Typhus diagnose.* Die Agglutination von Gärtnerbacillen allein tritt nur sehr selten ein Sie findet sich als Mitagglutination bei Paratyphus B und Typhuserkrankungen Für letztere darf sie als charakteristisches Merkmal angesehen werden. Bei Typhus kranken mit Bacillenbefund war die Agglutinationsprobe in 33,3% negativ, in 66,7% für Typhus oder Gärtner positiv. Von den positiven Resultaten agglutinierten 25% nur mit Typhusbacillen und 75% mit Typhus- und Gärtnerbacillen positiv Diese Ergebnisse erstrecken sich auf 366 Sera von Leuten, die alle gegen Typhus schutzgeimpft waren. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1753—54. 21/12. 1915. Lager Lechfeld. Hyg. bakteriol. Lab.) Borinski.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

D. Wessow und **M. Nikolow**, *Über die Zusammensetzung einiger aus Bulgarien stammenden Lebensmittel.* Tabellarische Zusammenstellung der Analysen selbst gewonnener Schweinefette, von Butter, Honig, Bienenwachs, sowie zahlreicher Weiß und Rotweine. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 362—74. 15/11 [24/9.] 1915. Sofia. Chem. Staatsinst. b. d. Direktion f. Volksgesundheit.) Rühle

H. Weigmann, *Versuche zur Bereitung von Dauerbutter.* Vf. beschreibt ein gehend die schon seit Jahren von Fachkreisen angestellten Verss. zur Bereitung von Dauerbutter, die Bedingungen, unter denen jene Erfolg versprechen, und gib ein in der Lehrmeierei der Versuchsstation ausprobiertes Verf., das sich bewähr hat. Das Verf. besteht in der Verwendung pasteurisierten Rahms, der Reinsäuerung und einer Reihe technischer Maßnahmen, deren Endzweck die möglichste Ver meidung einer Neuinfizierung des Butterungsgutes im Laufe der Butterbereitung ist. Verss. ergeben, daß es technisch keine sehr großen Schwierigkeiten bietet eine Butter herzustellen, die selbst bei nicht günstigen Lagerungsbedingungen eine Haltbarkeit von 1—1½ Jahren besitzt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **44**. 353—68 1/12. 369—84. 15/12. 1915. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) Rühle.

Otto Rammstedt, *Untersuchungsergebnisse verschiedener Weizenarten verglichen mit der Gebäckgröße.* Mit den Unterss. wurde bezweckt, aus den Ergebnissen Anhaltspunkte für die zu erwartende Gebäckgröße zu gewinnen. Nach Berücksichtigung der vorliegenden Literatur bespricht Vf. seine Verss., deren Ergebnisse er dahin zusammenfaßt: Ein gewisser Gehalt an in W. l. Eiweiß (Albumin) und an in 10%ig. NaCl-Lsg. l. Eiweiß (Globulin) scheint günstig für die Backfähigkeit

zu sein; höhere oder geringere Gehalte daran wirken ungünstig. Der absol. Gehalt an Gliadin, dem in 70- oder 50%ig. A. l. Eiweiß, scheint Einw. auf die Backfähigkeit zu haben; Regelmäßigkeiten zwischen dem Verhältnisse Gliadin : Glutenin und der Gebäckgröße waren nicht feststellbar. Der Extraktgehalt, das in W. Gesamtlösliche, scheint Einw. auf die Backfähigkeit zu haben, nicht dagegen der Gehalt an Gesamtasche; es scheint aber dem höheren Gehalte an Gesamt-P_2O_5 das größere Gebäck zu entsprechen. Zwischen den in W. l. Kohlenhydraten und der Gebäckgröße scheint ein Zusammenhang zu bestehen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **21**. 306—12. 30/10. 321—29. 15/11. 337—45. 30/11. [2/10.] 1915. Köstritz.) Rühle.

Otto Rammstedt, *Folia Ilicis paraguayensis, Mattetee, ein vollwertiger Ersatz für Kaffee und Tee.* (Vgl. Pharm. Zentralhalle **56**. 29; C. **1915**. I. 493.) Die Eigenschaften und Bestandteile des Mattetees werden beschrieben. Die Unters. einer Sendung Matte hatte folgendes Ergebnis:

Bezeichnung	Kaffein nach Katz %	Extraktgehalt %
a. Tee aus guten Fässern	1,3	37,27
b. Tee aus beanstandeten Fässern	0,89	36,32
a. Aus dem beanstandeten Tee abgesiebter guter Tee, von Staub und Stengeln frei	0,81	39,26
b. Aus dem beanstandeten Tee abgesiebter Staub u. Grus	0,96	37,58
c. Aus dem beanstandeten Tee abgesiebte Stengel . .	0,49	28,12

(Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 1573. 30/12. 1915. Köstritz.) Borinski.

C. H. Bailey und **M. J. Blish**, *Über die Identität der aus dem Weizenmehl durch die gebräuchlichen Lösungsmittel extrahierten Proteine.* Weizenmehl wurde mit 1%ig. NaCl-Lsg., 10%ig. NaCl-Lsg., 5%ig. K_2SO_4-Lsg. u. mit A. verschiedener Konzentration und verschiedener Temp. extrahiert; die Extrakte wurden auf ihren Gehalt an Gesamt-N, Albumin, Globulin, Gliadin und Glutenin untersucht, die extrahierten Proteine hydrolysiert und der NH_3-Gehalt des Hydrolysats bestimmt. Die Verss. lehren, daß 5%ig. K_2SO_4-Lsg. sich am meisten zur Extraktion des Albumins und Globulins und 50%ig. A. von 83—84° zur Extraktion des Gliadins eignet. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 345—57. November 1915. St. Paul. Minnesota Agricultural Experiment Station.) Henle.

Medizinische Chemie.

Otto Löwy, *Zur Tetanusimmunität des Menschen.* Um das V. von spezifischen Immunkörpern nach überstandenem Tetanus festzustellen, wurde eine größere Anzahl von Rekonvaleszentensera auf ihren Antitoxingehalt geprüft. Die Unterss. erstreckten sich auf Agglutination, Präcipitation, Antihämotoxine, komplementbindende Antikörper, Antitoxine. Es wurde gefunden, daß manche Tetanuskranke spezifische Immunkörper bilden. Die Antikörperproduktion ist unabhängig von Schwere, Verlauf, Sitz der Verletzung und Dauer der Erkrankung. Manchmal scheint die Immunkörperproduktion auszubleiben, oder es werden die gebildeten Antikörper (speziell Antitoxine) wieder rasch ausgeschieden. Es besteht keine Parallelität zwischen den Mengen einzelner Immunkörper. (Wien. klin. Wchschr. **28**. 1288—90. 25/11. 1915. Wien. K. u. K. serotherapeut. Inst.) Borinski.

Mathilde Gröbl und **Karl Hever**, *Über die Immunkörperbildung bei Impfunge mit verschiedenen Typhusimpfstoffen.* Eine Nachprüfung der Unterss. von v. Liebe mann und D. Acél (Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 965; C. **1915**. II. 856), sow der Verss. von Otto Löwy (Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 1277; C. **1915**. II. 126 Die Untersuchungsergebnisse der genannten Autoren werden bestätigt. Aus de verschiedenen Ausfall der Komplementablenkungsverss. bei Anwendung sensibil sierter und nicht sensibilisierter Bakterien geht hervor, daß es nicht gleichgült ist, welchen Impfstoff man anwendet. Es wird der Vorschlag gemacht, die Schut impfung mit einem Gemisch verschiedener Impfstoffe vornehmen zu lassen, dam auf diese Weise möglichst alle für den Impfschutz in Betracht kommenden Schut körper in gleicher Weise zur Ausbildung gelangen. (Wien. klin. Wchschr. **2** 1382—83. 16/12. 1915. Teschen. K. u. K. Kriegsprosektur.) Borinski.

J. Pal, *Über die Wirkung des Hypophysenextraktes bei Thyreosen (Morb Basedowii und Hyperthyreoidismus).* Der Extrakt aus dem infundibulären Teil d Hirnanhanges (Pituitrin, Pituglandol u. a.) übt bei subcutaner Zufuhr auf die no male Schilddrüse, sowie gewisse Strumen keinen merklichen Einfluß aus. Dageg besitzt er bei Basedowkranken und Hyperthyreoidismus eine günstige Wrk (Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 1537—39. 23/12. 1915. Wien. I. med. Abt. des l u. K. Allgemeinen Krankenhauses.) Borinski.

L. Hirschfeld und **R. Klinger**, *Über die physiologischen Grundlagen d Blutstillung und über ein neues Blutstillungsmittel (Thrombosin).* Die Gerinnu des Blutes erfolgt durch Ausfällung des Fibrinogens. Der für das Zustandekomm dieses Vorganges wesentliche Faktor ist das im Blutplasma vorhandene Serozy (Prothrombin, Thrombogen). Bei Austritt des Blutes aus den Gefäßen entsteht a dem Serozym unter Mitwirkung von Ca-Ionen das Thrombin, welches das Fibrinog fällt. Vff. geben ein Verf. zur Blutstillung an, welches darauf beruht, daß die des Thrombins durch gewisse Substanzen (Zytozyme) beschleunigt und verstär wird. Sie benutzen als Zytozym eine Verb. von Lipoiden mit gerinnungsaktiv Eiweißabbauprodd. Das Präparat kommt unter dem Namen „Thrombosin" in d Handel und wird als sterile Lsg. in 5 ccm-Ampullen abgegeben. Die bisherig Ergebnisse waren sehr befriedigend. (Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 1542—4 23/12. 1915. Zürich. Hygiene-Inst. d. Univ.) Borinski.

S. v. Dziembowski, *Über Optochin.* Es werden günstige Erfahrungen li der Behandlung der Pneumonie mittels Optochin mitgeteilt. Auch bei Erkrankung die nicht durch Pneumokokken, sondern ähnliche Mikroorganismen hervorgerufe werden, z. B. durch den Mikrococcus catarrhalis, hat es sich bewährt. (Dtsc med. Wochenschr. **41**. 1571—73. 30/12. 1915. Posen. Haupt-Festungs-Lazare) Borinski.

Pharmazeutische Chemie.

Hans Schmidt, *Über Enesol.* Das von der Firma Clin in Paris vertriebe Präparat soll angeblich ein aus gleichen Mol. Methylarsinsäure und basisch Quecksilbersalicylat entstandener saurer Salicylsäureester der Arsensäure sein, welchem die dritte Hydroxylgruppe durch Hg ersetzt ist. Die Zus soll folgend Formel: $(OH \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2As \cdot Hg$ entsprechen, der Gehalt an Hg 38,46%, derjeni an As 14,4% betragen. 100 ccm Enesollsg. sollen 3 g des festen Präparates e halten. Die Unters. dieses Mittels ergab, daß ein mechanisches Gemisch v Hydrargyrum salicylicum u. Arrhénal vorliegt, u. daß der Hg-Gehalt nicht einh

lie Hälfte des angeblich vorhandenen beträgt. Gefunden wurden in 100 ccm Cnesollsg. 0,49 g Hg, während 1,154 g vorhanden sein sollten. (Pharmaz. Ztg. **60**. '24. 6/11. 1915. Wissenschaftl. Lab. d. Chem. Fabr. v. HEYDEN A.-G.) DÜSTERB.

Aufrecht, *Untersuchung neuerer Arzneimittel, Desinfektionemittel und Mittel ur Krankenpflege. Fluorglutin*, erhalten durch Behandeln wss. Leimlsg. mit HF n alkoh. Lsg. bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. und Fällen des Reaktions-rod. mit absol. A., bildet ein amorphes, gelbliches, fast geruch- und geschmack-oses Pulver, unl. in Ä., A., Chlf., nahezu völlig l. in w. Wasser. Die wss. Lsg. eagiert schwach sauer und gibt im allgemeinen die Rkk. des Glutins. Gefunden urden 5,82% W., 92,43% organische Substanz, 1,75% Mineralstoffe, 15,60% N, ,78% F. Der überwiegend größere Teil des F ist organisch gebunden. — *Com-rimés de Lactobacilline* der Société Le Ferment in Paris, ein Mittel gegen Durch-all, Typhus, Gallenstein, Diabetes, Gicht etc., besteht in der Hauptsache aus Milch-ucker und Casein neben geringen Mengen von Stärke und NaCl. Die bakterio-ogische Aussaat auf Milchzuckeragar ergab 2 verschiedene Bakterienformen, in er Hauptsache den Erreger des Stärkegärungsbacillus und offenbar als verun-einigende Beimengung einen Diplococcus. — *Virifortan*, ein von der „Chemischen nd pharmazeutischen Gesellschaft in Charlottenburg" in den Handel gebrachtes onicum, besteht angeblich aus Portwein, Fleischextrakt, Nährsalzen und China-xtrakt. Die Unters. ergab, daß zur Herst. des Präparates Fleischextrakt u. Wein icht in nennenswerter Menge verwendet worden sind, auch kann der Zusatz von ährsalzen nur ein sehr geringer sein, da der Gesamtgehalt an Mineralstoffen noch icht 1% erreicht.

Reaktol, ein Mittel zur Förderung des Stoffwechsels, besteht zu etwa 70% aus aCl. Außerdem enthält das Mittel $CaCO_3$ und $MgCO_3$ neben geringen Mengen on Li_2CO_3 und Na_2SO_4, sowie Spuren von Bromalkalien. — *Wiesbadener Quell-ilzbonbons* bestehen zu 98% aus Bonbonmasse und zu 2% aus Salzen, deren auptbestandteil NaCl ist. — *Trilby*, eine Gesichtscreme der Firma BERGHOF, erlin, besteht im wesentlichen aus einem parfümierten Gemisch von Schmalz, Wallrat, Pflanzenöl, W. und einem Bindemittel, wahrscheinlich Casein. Borsäure nd Salicylsäure waren nicht zugegen. — *Iskapulver*, angeblich ein sicher wirken-es Abwehrmittel gegen Kopf- und Kleiderläuse, besteht aus einem Gemisch von aphthalin u. Talkum oder einem ähnlich zusammengesetzten Silicat. — *Ludwig ells Ungezieferstift* ist eine bräunliche, paraffinartige M., welche als wirksame ubstanz Anisol enthält. — *Krügerolkolabonbons* erwiesen sich, ebenso wie die nter der Bezeichnung „*Kolavaluci*" im Handel befindlichen Bonbons als frei von olabestandteilen. (Pharmaz. Ztg. **60**. 748—49. 17/11. 1915. Berlin.) DÜSTERBEHN.

F. Loewenthal, *Klinische Erfahrungen über ein neues Darmadstringens Etelen*". Etelen ist der Triacetyläthylester der Gallussäure, ein weißes, geschmack-ses Pulver, welches in Tabletten von FR. BAYER & Co. in den Handel gebracht rd. Es hat sich in zahlreichen Fällen von Dysenterie bewährt. (Münch. med. chschr. **62**. 1748—50. 21/12. 1915. Nürnberg. Direktorialabt. des Allgemeinen idt. Krankenhauses.) BORINSKI.

Otto Seifert, *Über Etelen*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Etelen ist in W. fast unl., in und A. wl., in h. A. zl. Die Erfahrungen LÖWENTHALS werden bestätigt. ünch. med. Wchschr. **62**. 1750—52. 21/12. 1915. Würzburg.) BORINSKI.

Rahel Hirsch, *Laudanon bei inneren Krankheiten*. Die Firma C. H. BOEH-NGER Sohn, Niederingelheim a/Rb., stellt ein Präparat dar, das ein Gemisch von

sechs salzsauren Opiumalkaloiden in bestimmten Verhältnissen enthält. 1 cc dieses Laudanon I genannten Gemisches enthält: Morphin 10 mg, Narkotin 6 m Kodein 1 mg, Papaverin 2 mg, Thebain 0,5 mg und Narcein 0,5 mg. Laudanon I für Empfindlichere, enthält außer den übrigen Alkaloiden nur 2 mg Narkoti 0,1 mg Papaverin u. 0,1 mg Narcein. Das Präparat ist bei Asthma, Darmkolike Magenbeschwerden usw. mit gutem Erfolg verwendet worden. (Dtsch. med. W chenschr. **41**. 1569—70. 30/12. 1915. Berlin. II. med. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

A. Morettini, *Die Anwendung von Schwefelsäure zur Unkrautbekämpfung i Getreide.* Die Anwendung von H_2SO_4 (66° Bé.) in 10%ig. Lsg. und einer Meng von 1000 l auf 1 ha bewirkt in den meisten Fällen eine Ausrottung des Unkraute sogar in vielen Fällen eine solche Steigerung des Körnerertrages, daß die Koste der Säurebehandlung aufgewogen werden. Bei Reihensaat empfiehlt Vf. zur U krautbekämpfung die mechanische Bearbeitung mit der Hacke, bei Breitsaat d Verf. mit H_2SO_4. Unwirksam ist das Verf., wenn es sich um Unkräuter aus d Familie der Gramineen oder Liliaceen handelt. Auf die Krankheit der soge Schwarzbeinigkeit des Getreides hat die Behandlung keinen Einfluß. (Staz. sperim agrar. ital. **48**. 693—716. [Aug.] 1915. Perugia. Landw. Hochschule.) GRIMME.

O. Munerati, G. Mezzadroli und **T. V. Zapparoli**, *Der Einfluß der En blätterung auf den Zuckergehalt einzeln beobachteter Zuckerrüben.* In einer frühere Arbeit (Staz. sperim. agrar. ital. **48**. 85; C. **1915**. I. 1081) hatten die Vff. die B hauptung aufgestellt, daß die öftere Entblätterung den Zuckergehalt der Zucke rüben merklich drückt. Exakte neuere Verss. bestätigen diese Behauptung. B treffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agra ital. **48**. 743—71. 1915. Rovigo. Rübenbauversuchsstation.) GRIMME.

K. Andrlik und **J. Urban**, *Über die Beziehungen zwischen dem Zuckergehal und den chemischen Merkmalen der Nachkommenschaft einer und derselben Mutte rübe in der ersten Generation.* Vff. haben das reichliche Material ihrer frühere Studien (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **38**. 339; C. **1914**. II. 50) verwendet, u die fraglichen Beziehungen aufzufinden, die eingehend besprochen werden u im einzelnen eine kurze Wiedergabe nicht finden können. (Ztschr. f. Zuckerin Böhmen **40**. 107—13. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

Johannes Rolle, *Nachteilige Wirkung der Rübenfütterung auf die Milc* Sie besteht in einem Übergange von *Betain* aus der Rübe in die Milch, wodur die Milch unangenehmen Geschmack und Geruch annimmt, und eine Verzögeru der Gerinnung der Milch bewirkt wird infolge der Bindung der entstehend Milchsäure durch das Betain. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 3 bis 362. 15/11. [6/10.] 1915. Bautzen.) RÜHLE.

Analytische Chemie.

G. Incze, *Kaliumhydrocarbonat als acidi- und alkalimetrische Grundsubstan* $KHCO_3$, welches in ungarischen Laboratorien auf Veranlassung von V. THAN se langer Zeit als *titrimetrisches Urmaß* verwendet wird, wurde eingehend untersuch Es hat zunächst den Vorzug des größeren Äquivalentgewichts. Am leichtest

und am reinsten wird es aus alkoh. KOH mittels CO_2 erhalten; die Krystallisation erfolgt durch Verdrängung mit A. aus der wss. Lsg. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des $KHCO_3$ wurden auf Grund der Literaturangaben zusammengestellt. Das Salz ist an der Luft weder hygroskopisch, noch der Verwitterung ausgesetzt. Es ist als Grundsubstanz in der Maßanalyse vorzüglich geeignet. (Ztschr. f. anal. Ch. **54**. 585—602. 1915. Lab. der Chem. Reichsanstalt. Budapest.) SCHÖNFELD.

O. Zoth, *Herstellung mikroskopischer Dauerpräparate von Hämoglobinkrystallen.* Es wird die Krystallisation dadurch herbeigeführt, daß man Lsg. von durch mechanische Auslese gereinigtem Dammarharz in wasserhellem Xylol zu einem Tropfen Blut treten läßt, das zweckmäßig vorher mit CO oder Leuchtgas behandelt wurde. Dazu dient eine Blutkammer, hergestellt, indem zwei runde Deckgläschen von 10 mm Durchmesser unter Zwischenlage eines Streifchens Schreibpapier an zwei gegenüberliegenden Rändern mit möglichst wenig Paraffin aneinander gekittet werden, dann der Papierstreifen herausgezogen wird, und auf einen Objektträger mittels eines Tropfens Harzlösung gekittet. Der Bluttropfen wird an den offenen Rand der Kammer gesetzt, so daß er sofort eindringt, und soll die Kammer ganz ausfüllen. Dann kommt ein großer Tropfen Harzlösung auf das obere Deckglas, der mit einem größeren runden Deckglas so bedeckt wird, daß er die Blutkammer von allen Seiten gleichmäßig umfließt. Die Krystallisation, nach 1—2 Tagen beginnend, ist nach 8 Tagen meist so weit, daß die Krystalle schon mit freiem Auge sichtbar sind. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **32**. 139—41. 5/1. 1916. [27/9. 1915.] Graz. Physiolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

O. Zoth, *Herstellung mikroskopischer Präparate von „krystallisiertem" Chlorophyll (Willstätter).* Es handelt sich um das Äthylchlorophyllid. Von einer halbgesättigten äth. Lsg. werden mit fein ausgezogenem Glasröhrchen drei Tropfen nacheinander auf die Mitte eines Objektträgers gebracht, so daß einer nach dem anderen verdunstet, u. die Hauptmasse des Rückstandes einen Ring von 8—10 mm Durchmesser bildet. Das Präparat wird leicht angehaucht und sogleich, Schichtseite nach unten, für 3 Stdn. auf die Mündung einer Flasche mit Ä. gelegt, dann noch 3 Stdn. offen an Luft belassen, schließlich, am besten mit Zwischenlage eines Papierklebringes, mit einem Deckglas bedeckt. Man sieht namentlich an den Rändern schöne, im allgemeinen kleine, drei- u. sechseckige Formen, an günstigen Stellen auch größere, Tetraeder, Kombinationen und Durchwachsungen solcher. — Aus einer mehrere Jahre alten, schon etwas olivgrün verfärbten Lsg. wurden neben sehr schönen, großen Tetraedern auch Büschel von grünen, spießigen Nadeln und mannigfache andere Formen, wie für die Krystallisation des Chlorophyllans beschrieben, gewonnen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **32**. 142—43. 5/1. 1916. [27/9. 1915.] Graz. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Donald C. Cochrane, *Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs im Stierharn.* Stierharn wurde teils ohne Zusatz, teils nach Zusatz von Chlf., Toluol oder H_2SO_4 einige Tage aufbewahrt und täglich auf seinen Gehalt an Ammoniak-N untersucht. Die Verss. lehren, daß Chlf. und Toluol die ammoniakalische Zers. des Stierharns nicht hindern, daß aber ein Zusatz von H_2SO_4 bis zum Eintritt schwach saurer Rk. die Zers. hinlänglich lange hintanhält, um eine Best. des NH_3-Gehaltes zu ermöglichen. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 311—16. November 1915.) HENLE.

A. Gawalowski, *Nachweis des Eisengehaltes in mit Flußsäure gereinigtem Filtrierpapier.* Da in den meisten vom Vf. beobachteten Fällen das Fe als Ferro-

cellulosat enthalten ist, so versagt das Rhodankaliumreagens, selbst wenn das Papier mit HCl oder H_2SO_4 angesäuert wurde. Es ist daher erforderlich, das angesäuerte Papier der Luft auszusetzen (zwecks Umwandlung des Ferro- in das Ferrisalz) u. erst nach einiger Zeit colorimetrisch zu prüfen. Die Rotfärbung geht mit der Zeit aus Granatrot in Ziegelrot und zuletzt in Gelb über; die Gelbfärbung rührt von der gebildeten Persulfocyansäure her. Mit verd. HNO_3 angesäuertes Papier gibt sofort die Rotfärbung mit KCNS, eine bleibende Gelbfärbung erfolgt aber nicht. Zwecks Prüfung von Fe in Papier soll man daher für den sofortigen nicht bleibenden Nachweis HNO_3, für einen bleibenden Nachweis HCl oder H_2SO verwenden. (Ztschr. f. anal. Ch. **54**. 547—48. 1915. Handelslab. des Vfs. Raitz bei Brünn.) SCHÖNFELD.

Henrik Enell, *Titrimetrische Bestimmung von Cadmium und Zink.* Vf. hat die Verss. von V. BERG zur *jodometrischen Best. von CdS* (vgl. Jahresbericht der Chemie 1887) nachgeprüft. Die besten Resultate wurden bei folgendem Verf. erhalten: Fällen des CdS mittels $(NH_4)_2S$ in der Wärme, Zugabe (nach Abkühlen) von verd. HCl bis zur vollständigen Fällung des CdS, Waschen mit lauwarmem W., 36-stdg. Stehenlassen mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. Dem Verf. haftet aber ein gewisser Grad von Unsicherheit an. — *Titrieren von Cd mit $AgNO_3$.* Die $CdSO_4$-Lsg. (50 ccm) wird mit H_2S gefällt. Nach 15—20-minutenlangem Stehen im sd. Wasserbade wird (bei 40—50°) 1 g $(NH_4)_2SO_4$ darin gel.; Filtrieren, Waschen mit 2%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg., die auf 250—300 ccm 20 Tropfen verd. H_2SO_4 enthält. Das Filter mit dem Nd. wird in ein Gefäß mit Glasstöpsel übergeführt, mit 50 ccm W. gemischt und geschüttelt. Zugabe von 20 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$, Schütteln, Zusatz von 5 ccm 25%ig. HNO_3, Filtrieren durch etwas Watte, Nachwaschen mit W. Das Filtrat wird mit NH_4CNS u. Eisenalaun titriert. — *Titrierung von Zn mit $AgNO_3$.* 100 ccm der $ZnSO_4$-Lsg. werden mit 10 Tropfen NH_3, darauf mit 2 ccm Essigsäure u. einem Überschuß von H_2S versetzt. Nach Verdunsten des H_2S auf dem Wasserbade (15 Min.) gibt man 1 g NH_4NO_3 hinzu, filtriert die Fl. durch ein Filter und wäscht mit einer essigsäurehaltigen, warmen 2%ig. NH_4NO_3-Lsg. Die Ausführung der Best. erfolgt dann genau wie bei der Best. des Cd. (Ztschr. f. anal. Ch. **54**. 537—46. 1915. Stockholm.) SCHÖNFELD.

Donald D. van Slyke, *Analyse von Proteinen durch Bestimmung der für die verschiedenen Aminosäuren charakteristischen Gruppen.* Verbesserung einer in einer früheren Abhandlung (Journ. of Biol. Chem. **10**. 15; C. **1911**. II. 1269) angegebenen Formel. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 411. November 1915.) HENLE.

F. M. Scales, *Die Bestimmung reduzierender Zucker. Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Kupferoxydul ohne dessen Entfernung aus der Fehlingschen Lösung.* Zur Ermittlung der Menge des in FEHLINGscher Lsg. ausgefällten Cu_2O ist es nicht erforderlich, letzteres aus der Lsg. zu entfernen. Man kann vielmehr Nd. samt Lsg. mit HCl behandeln, wodurch das Cu_2O in CuCl verwandelt wird; alsdann vermischt man einen aliquoten Teil der Lsg. mit einer abgemessenen Menge $^1/_{20}$-n. Jodlsg. und titriert das überschüssige Jod mit $^1/_{20}$-n. Na-Thiosulfat. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 81—87. November 1915. Washington, Columbia. United States Department of Agriculture.) HENLE.

von Lühmann, *Bemerkungen zur Untersuchung von Kakao.* (Vgl. KELLER S. 119.) Weit einfacher als die KELLERsche Farbenrk. des äth. Kakaoöl-, bezw. Schalenölauszuges ist nach Ansicht des Vfs. die mkr. Prüfung nach HANAUSEK, wenn man von den Sklereiden u. Spiralzellen absieht u. sich an die wegen ihrer

Weichheit u. Elastizität von der Maschine nicht so fein wie die übrige härtere M. gemahlenen, meist hellen Schleimzellen hält, welche nicht übersehen werden können. Ein Kakaopulver, in dem diese Partikel reichlich zu erkennen sind, ist als verfälscht zu betrachten. (Apoth.-Ztg. **30**. 642. 17/11. 1915.) DÜSTERBEHN.

Arnold Versell, *Über das serologische Verhalten von Milch und Milcheiweißkörpern in frischem und gekochtem Zustande.* Die Verss. wurden nach der Komplementbindungsmethode angestellt. Als Antigene zur Gewinnung von Antiseren dienten frische, durch Zentrifugieren entrahmte Kuhmilch, dieselbe auf das 10fache verdünnt und 40 Minuten im Wasserbade gekocht, Kuhmolke und Kuhcasein, durch schwaches Ansäuern der frischen Milch mit Essigsäure und Einleiten von CO_2 hergestellt, frische, entrahmte Frauenmilch, sowie 30 Minuten lang bei 57° inaktiviertes Rinder- und Menschenserum. Als Antigene für die Rkk. mit den gewonnenen Antiseren wurden, je in frischem und gekochtem Zustande, benutzt entrahmte Kuh-, Ziegen- und Frauenmilch, Molken und Caseine aus diesen Milcharten, inaktivierte Seren von Rind, Ziege und Mensch. Das Ziegencasein wurde ähnlich wie das aus Kuhmilch, das Frauencasein nach einem Verf. von ENGEL gewonnen. Die Ergebnisse werden wie folgt zusammengefaßt:

1. Frauenmilchantisera sind auch imstande, mit Kuhmilch und in geringerem Grade mit Ziegenmilch zu reagieren, ebenso Kuhmilchantisera mit Frauenmilch. In ähnlicher Weise reagieren Kuhcaseinantisera und Kuhkoctolactosera auch mit Frauencasein, bezw. gekochter Frauenmilch. Dagegen tritt weder zwischen Antiserum, das durch Injektion von Menschenserum gewonnen war, und Rinder- oder Ziegenserum, noch zwischen Rinderserum-Antiserum und Menschenserum eine Rk. auf. Ebenso verhalten sich auch die Molkenantisera.

2. Mit Molke und mit Casein gewonnene Antisera reagieren mit Vollmilch stärker als mit dem zur Immunisierung verwendeten Bestandteil der Milch. — Vollmilch- und Molkenantisera bedingen, wenn auch in geringem Grade, eine Komplementablenkung mit dem Blutserum der betreffenden Tierart, Caseinantisera und Koctolactosera nicht. Diese Sonderstellung des Caseins ist möglicherweise durch die schweren Eingriffe bei seiner Herst. mitbedingt.

3. Koctolactosera erwiesen sich als viel weniger wirksam als die mit frischer Milch erhaltenen. Ebenso zeichnen sich gekochte Milch und die gekochten Milchbestandteile vor allem dadurch aus, daß sie mit allen Antiseren (auch mit Koctoseren) weniger stark reagieren als in ungekochtem Zustande. Immerhin trat gekochtes Casein mit zahlreichen Antiseren noch in deutliche Rk., gekochte Molke dagegen niemals. — Koctolactoserum reagiert stärker mit Casein als mit Molke, Milchantiserum umgekehrt. Gekochte Milch tritt mit Caseinantiserum in Rk., nicht aber mit Molkenantiserum. Es geht also auch aus diesen Verss. eine gewisse Übereinstimmung der Rkk. der gekochten Milch mit denen des Caseins hervor.

4. Von den einzelnen Milchbestandteilen zeigt die Molke ähnliche spezifische Eigenschaften wie das Blutserum, während die Tierspezifität des Caseins nicht in gleichem Grade vorhanden ist. Man kann von einer, wenn auch wenig ausgesprochenen, Spezifität der Milch (im Sinne der Organspezifität der Linse) sprechen, die hauptsächlich auf den Caseingehalt zurückzuführen ist.

5. Die Rk. mit den verschiedenen Antiseren nimmt an Stärke um so mehr ab, je länger das Milch- oder Caseinantigen gekocht, und je höher es erhitzt worden war. Es wird deshalb vorgeschlagen, an Stelle des Ausdruckes „Koctostabilität" den zutreffenderen der „relativen Thermoresistenz" des Milch- und Caseinantigens zu gebrauchen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **24**. 267—91. 15/11. [21/1.] 1915. Zürich. Hygiene-Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

J. Prescher, *Über die Feststellung der Herkunft gehärteter Fette und di Farbenreaktion nach Tortelli und Jaffe.* Aus den bis jetzt hierüber vorliegender Veröffentlichungen und aus Beobachtungen des Vfs. folgt: Bei deutlich positiven Ausfalle der TORTELLI-JAFFEschen Rk. (Chem.-Ztg. **39**. 14; C. **1915**. I. 336) liegen gehärtete Tranfette vor, wenn zugleich entweder die KREIS-ROTHsche Probe au Arachinsäure oder die Cholesterinacetatprobe positiv ausfällt. — Bei gleichzeitig positivem Ausfalle der KREIS-ROTHschen Rk. und der Phytosterinacetatprob kann neben Erdnußöl auch Rüböl zugegen sein. — Für Sesamöl ist die Rk. nach SOLTSIEN u. BAUDOUIN beweisend; eine auffallend niedrige VZ. spricht für Rüböl — Gehärtete Cocos- und Palmkernfette werden durch hohe, über 230 liegend VZZ. und die den Rohfetten eigenen REICHERT-MEISZLschen und POLENSKEsche Zahlen erkannt. — Für den Nachweis gehärteten Ricinusöles ist die Hydroxylzahl für den Nachweis gehärteten Baumwollsamenöles sind die Rkk. nach BECCHI un HAUCHECORNE von Bedeutung. — Weiterhin sind noch die Jodzahl u. Brechungs zahl, sowie das Verhältnis beider Kennzahlen zueinander brauchbar. Der BELLIER schen Rk., sowie dem Nachweise des Ni kommt nur ein beschränkter Wert zu (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 357—61. 15/11. [25/10.] 1915. Cleve Staatl. chem. Unters.-Amt f. d. Auslandsfleischbeschau. [Vorsteher: M. FRITZSCHE.]

RÜHLE.

Arturo Borntraeger, *Einfluß der Neutralisation des Weines auf das spezifisch Gewicht des Destillates.* Bei gesunden Weinen ist der Gehalt an flüchtigen SS. s gering, daß die Differenzen bei vergleichenden Alkoholbestst. (D. des Destillate mit u. ohne vorherige Neutralisation zu vernachlässigen sind. Bei kranken Weine oder Schiedsanalysen empfiehlt sich die vorherige Neutralisation. (Staz. sperim agrar. ital. **48**. 739—42. [28/9.] 1915. Portici.)

GRIMME.

G. D. Elsdon und **Herbert Hawley**, *Die Prüfung von Pulvis Rhei compositu (Gregorys Pulver).* Die Prüfung erst eckt sich auf die Best. des W., der Asch der Alkalinität der letzteren, des Mg, der CO_2 und des Rhabarbers und Ingwer Die Gesamtmenge der beiden Drogen wird aus der Differenz bestimmt und au dem wss. u. alkoh. Extrakt berechnet, wobei für wss. u. alkoh. Rhabarberextrak die Mittelwerte 38, bezw. 33, für wss. und alkoh. Ingwerextrakt die Mittelwert 13 und 6% zugrunde gelegt werden. Das Präparat sollte nicht mehr als 4% W und nicht mehr als 3% CO_2 enthalten; ein Pulver mit 5% CO_2 hat als minde wertig zu gelten. (Pharmaceutical Journ. [4] **41**. 100—1. 24/7. 1915.) DÜSTERB.

Adolf Jolles, *Über neue Indicanreaktionen.* (Vgl Ztschr. f. physiol. Ch. **9** 79; C. **1915**. II. 468 u. 1220.) Verss., ob gemeinsame Oxydation von Indoxyl m anderen aromatischen Hydroxylderivaten als Thymol charakteristische Farbstof zur Folge hat, ergaben, daß auch *1,4,5-Xylenol, 1,3,4-Xylenol, 1,2,4-Xylenol, p-Bron thymol* und *α-Naphthol* zum *Nachweis von Indican im Harn* sich eignen. Ein gehender wurde die Rk. mit *α-Naphthol* untersucht. Zur Aufklärung der R wurden die schon von BEZDRIK und FRIEDLÄNDER (vgl. Monatshefte f. Chemie **2** 375; C. **1908**. II. 515) beschriebenen, aus Isatinchlorid und α-Naphthol da gestellten isomeren Verbb., das 2-Naphthalin-2-indolindigo und das 4-Naphthalin 2-indolindolignon, aus Indoxylsäure und α-Naphthol hergestellt. — Die *α-Naphth probe* gestattet, noch 0,003 mg Indican in 10 ccm Fl. nachzuweisen. Zum Nach weis von Indican im Harn verfährt man so: 10 ccm Harn versetzt man mit 1 cc einer 5%ig. alkoh. α-Naphthollsg. u. schüttelt um. Nach Zugeben von 10 ccm ra chender HCl (spezifisches Gewicht 1,19), welche 5 g $FeCl_3$ pro Liter enthält, schütte man wiederholt um und läßt ca. $^1/_4$ Stde. stehen. Fügt man dann 5 ccm Chl hinzu, so wird der Farbstoff extrahiert, und das Chlf. färbt sich je nach de

[ndicangehalte violett bis tiefblau. Zur quantitativen Best. des Indicans im Harn ɛrscheint diese Rk. ungeeignet, da sie zur B. von zwei isomeren Körpern führt, ɪeren Mengenverhältnis von den äußeren Reaktionsbedingungen abhängig ist. Dies würde bei *1,4-α-Naphtholsulfosäure* vermieden, da hier nur ein Reaktionsprod. nfolge Substitution des zur OH-Gruppe o- oder p-ständigen H-Atoms entstehen ɔnnte. Es wurde aber von dieser Rk. Abstand genommen, da der entstandene Farbstoff als Sulfosäure in stärkerem Grade l. in W. ist, in Chlf. hingegen nur ine unzulängliche Löslichkeit besitzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 29—33. 12/8. 3/7.] 1915. Wien.) PFLÜCKE.

Reginald Miller, *Rasche Bestimmung kleiner Mengen von Heroin.* Die folende Methode liefert bei Abwesenheit von Morphin und anderen störenden Beiɪengungen brauchbare Werte. Man bringt eine $^1/_{50}$—$^1/_{20}$ grain Heroin enthaltende Probe der Substanz in ein NESZLERsches Reagensglas, gibt 1 ccm einer 1%ig. H_2SO_4-Lsg. und 3 ccm eines Reagenses aus 600 ccm konz. H_2SO_4, 300 ccm W. und 5 ccm 40%ig. Formaldehydlsg. hinzu u. vergleicht nach 10—15 Minuten die entɔandene Färbung mit derjenigen von Typlösungen. Die Färbung schwankt bei ɛeroinmengen von $^1/_{150}$—$^1/_5$ grain von Strohgelb bis tief Kirschrot. Liegt ein Geɪisch von Heroin und Cocain vor, so extrahiert man beide Verbb. durch ein ɔeeignetes Lösungsmittel, bringt die Gesamtmenge von Heroin und Cocain zur Wägung, ermittelt die Heroinmenge in der oben angegebenen Weise u. berechnet ɛn Cocaingehalt aus der Differenz. (Amer. Journ. Pharm. **87**. 248—50. Juni 1915. ew York. Chem. Lab. d. Gesundheitsamtes.) DÜSTERBEHN.

G. Romijn, *Die Bestimmung von freier Säure und Oxychloridlösung.* (Amer. ɪurn. Pharm. **87**. 245—48. Juni 1915. — C. **1915**. II. 52.) DÜSTERBEHN.

O. Tunmann, *Beiträge zur mikrochemischen Toxikologie.* In einer Reihe von ɪnzelaufsätzen will Vf. ganz allgemein zeigen, welche Dienste die Mikrochemie ɪr toxikologischen Analyse zu leisten vermag. — Über den Nachweis der ɪlkaloide. Sublimation der Alkaloide auf der Asbestplatte u. Umkrystallisieren ɪorpher Ndd. bieten nebst der Fällung krystallisierter Verbb. aus Lsgg. große ɔrteile vor den Farbenrkk. Letztere lassen sich übrigens auch am Objektträger ɛsführen. — Aconitin. Mit MECKEs Reagens entsteht nach einigen Minuten ɪm Rande des Tropfens aus eine schwache violettrote Färbung, die nach einer ɛnde in Ziegelrot übergeht u. 24 Stdn. beständig ist. Am Objektträger krystalliɛrt das *Aconitin* am besten aus Bzl., Toluol und Amylalkohol. Die aus Toluol ɛr schnell ausfallenden flachen Täfelchen gehen bald in Drusen über. Amylɛohol liefert fast nur rhombische Tafeln von sechsseitigem Umriß oder Rauten, ɪl. außer diesen noch zahlreiche, prächtige, derbe, prismatische Krystalle. — Die ɪkrosublimation ist für praktische Zwecke hier wertlos.

Die besten Rkk. zum mikrochemischen Nachweis des Aconitins sind diejenigen ɪ; HJ und Jodjodkalium, die durch die Rk. mit Brombromkalium vorteilhaft ergɛnzt werden. Die Rk. mit Jodjodkalium liefert, in folgender Weise ausgeführt, ɪ wenigen Minuten diagnostisch einwandfreie Krystalle. Der Alkaloidtropfen wird ɪ; einem Tropfen Jodjodkalium versetzt. Man erwärmt über sehr kleiner Flamme, ɪ eine Randschicht gerade sichtbar wird, und legt das Deckglas auf. Jetzt füllt ɪn den Raum unter dem Deckglas, der nur zu $^1/_2$—$^2/_3$ von der Fl. eingenommen ɪd, von der Seite her mit etwas A. auf u. bewirkt durch einmaliges Heben des ɪckglases Mischung der Fll. Der Nd. löst sich, und in der klaren, fahlgelben, ɛoh.-wss. Lsg., in der nur vereinzelte braune Tropfen auftreten, scheiden sich ɛort chromgelbe, prismatische Krystalle ab. Auch die Tropfen gehen in kurzer

Zeit restlos in Krystalle über. Die Rk. mit HJ liefert, in der gleichen Weise ausgeführt, nach dem Alkoholzusatz sogleich flache, an einem Ende schwach abgerundete, rhombische, chromgelbe, 40—70 μ lange und 10—20 μ breite Krystalle. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Mit dem Pulver der Droge gelang es bei Mengen bis zu 0,1 g nicht, am Objektträger brauchbare mikrochemische Ergebnisse zu erhalten. — Bei Vergiftungsfällen durch die Droge selbst ist das Alkaloid nach STAS-OTTO möglichst rein zu isolieren, denn die anatomischen Behelfe sind sehr gering. (Apoth.-Ztg. **30**. 678—79. 11/12. 686—88. 15/12. 1915.) DÜSTERBEHN.

H. C. Hall, *Untersuchungen über die Bedeutung des Petroläthers für den Nachweis von Typhus- und Paratyphusbakterien im Stuhl.* Eine Nachprüfung der von BIERAST (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **74**. 348; C. **1915**. I. 385) angegebenen Methode zum Nachweis von Typhus- und Paratyphusbakterien neben Colibakterien mittels PAe. Die von BIERAST festgestellte Wrkg. des PAe., als spezifisch vernichtend für Colibakterien, konnte sowohl durch Kultur- wie Faecesuntersuchungen bestätigt werden. Die ursprüngliche Methode wurde derart modifiziert, daß die Diagnose noch schneller als bei direkter Aussaat gestellt werden kann. Aus weiteren Verss. ging hervor, daß die niedrigen Glieder der Paraffinkohlenwasserstoffe eine spezifisch colitötende Wrkg. besitzen, die parallel dem steigenden Kochpunkt der KW-stoffe allmählich verloren geht. Bzl. und einige seiner Derivate besaßen diese elektive Wrkg. nicht, sondern töteten Coli- wie Typhusbakterien gleich schnell ab. (Berl. klin. Wchschr. **52**. 1326—30. 27/12. 1915. Kopenhagen. Seruminstitut des Staates.) BORINSKI.

O. Tunmann, *Zur Wertbestimmung der Rhamnusrinden.* Vf. hebt im Anschluß an die Mitteilungen von L. KROEBER (S. 182) hervor, daß sich seine Verss. zur Best. der Anthrachinonderivate in den Rhamnusrinden (Apoth.-Ztg. **30**. 493; C. **1915** II. 1219) nur auf die Drogen und nicht auf ihre Präparate bezogen, weshalb auch das Schrifttum über Fluidextrakte unberücksichtigt blieb. — Vf. ist geneigt, die Rotfärbung des Schaumes beim Schütteln der Anthrachinondrogen mit Natronlauge auf die Ggw. von Chrysophanol zu setzen. Dann müßte aber Rhamnus carniolicus ebenfalls Chrysophanol führen. Das letztere gilt bekanntlich auch von Rhamnus catharticus, so daß die erwähnte Schaumreaktion nur eine Unterscheidung der amerikanischen Rhamnus von den übrigen ermöglicht. — Der Anthrachinongehalt von Rhamnus frangulus stellt sich zu demjenigen von Rhamnus Purshianus bei der Best. durch Farbenvergleich nach TSCHIRCH wie 4 : 1, bei der Wägung nach dem Verfahren des Vfs. wie 3 oder 2,5 : 1. Die Frage, ob unsere Faulbaumrinde der amerikanischen Rinde zwei- bis dreimal überlegen ist, wäre zunächst am Krankenbette zu studieren. Falls sich hierbei kein derartiges Verhältnis in der Wrkg. dieser beiden Rinden ergibt, müßten die Körper, welche in der Purshianarinde die Anthrachinonderivate begleiten und die Wrkg. der amerikanischen Rinde unterstützen, ermittelt werden. Es könnte sich um Tannoglucoside, aber auch um „indifferente“ Stoffe, wie Schleim, handeln. — Zur Prüfung des Rindenpulvers auf Reinheit ist das Mikroskop neben der chemischen Unters. unentbehrlich. (Apoth.-Ztg. **30**. 642. 17/11. 1915.) DÜSTERBEHN.

Hugo Hecht, *Wassermannsche Reaktion und Präcipitation.* Mit der Auffassung des Komplementes als einer chemisch-physikalischen Funktion der Serumstoffe steht am besten die Annahme in Einklang, daß Komplementbindung oder -inaktivierung Folge einer Präcipitation sei. Eine solche ließ sich nachweisen, wenn alkoh. Organextrakt mit etwas NaCl längere Zeit im Thermostaten digeriert wurde

bis der A. abgedunstet war, dann nach Zusatz von (aktivem oder inaktivem) Menschenserum weiter im Thermostaten erwärmt wurde. In dem Präcipitat war der komplementbindende Komplex aus Antigen-Luesserum enthalten. Beim vorherigen Digerieren nur zweier Komponenten der für die WASSERMANNsche Rk. erforderlichen Faktoren und späterem Zusatz der dritten ergaben sich die besten Bedingungen durch vorherige Vereinigung von Luesserum und Komplement. In entsprechender Weise gelingt der Vers. auch, wenn man aktives Serum allein verwendet, dann Komplement + Antigen hinzufügt. Hieraus wird geschlossen, daß nicht nur das Komplement als solches, sondern die Eigenart des physikalischen Zustandes im aktiven Serum für die Verstärkung der Empfindlichkeit beim vorherigen Digerieren von inaktivem Serum und Komplement verantwortlich ist, entsprechend der bekannten stärkeren Reaktionsfähigkeit aktiver Sera. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **24**. 258—66. 23/11. [21/1.] 1915. Prag. Dr. RECHTs Serolog. Inst.) SPIEGEL.

Technische Chemie.

Leslie Aitchison, *Versuche über die Korrosion des Molybdänstahls.* Ein reiner Stahl und fünf *Molybdänstahle* mit etwa dem gleichen C-Gehalt und 2,43—20,70% Molybdän wurden der ätzenden Wrkg. von 3%ig. NaCl-Lsg., 1- u. 10%ig. H_2SO_4 und Leitungswasser ausgesetzt. Unterhalb 15% Mo bewirkt der Mo-Zusatz eine Erhöhung der Korrosion. In der Ätzfl. erscheint das Mo erst bei einem Gehalt von etwa 20%; bei kleinerem Mo-Gehalt befindet sich alles Mo in einem weißen Fe-Mo-Carbid, das beim Ätzen nicht angegriffen wird; das letztere Ergebnis wird durch die mkr. Unters. bestätigt. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1531—38. Nov. [5/9.] 1915. Sheffield. Univ. Metallurg. Abt.) FRANZ.

R. Gans, *Die Koerzitivkraft in Stahl und Eisen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **14**. 831; C. **1913**. II. 1555.) Da der Ferromagnetismus von Stahl u. Fe bis 800° reicht, so wurden statt der früher benutzten Glasrohrkonstantanöfen Pt-Drahtöfen gebraucht. Die Koerzitivkraft des Stahls und Fe ergibt sich wie die von Ni als eine eindeutige, von der Vorgeschichte unabhängige Funktion der Temp., wenigstens, wenn das Material durch vorherige Erwärmung auf 800° einmal geglüht war. Zwischen 400 u. 500° existiert bei Stahl u. Fe ein Haltepunkt der Koerzitivkraft. Bei tiefen Tempp. verhalten sich Ni und Eisen Fe sehr ähnlich, während Magnetstahl, offenbar infolge der Beimengungen im Fe, noch keine Tendenz des Konstantwerdens der Koerzitivkraft erkennen läßt. Nach der Beobachtung des Vfs. stellt sich das Fe als ein Körper dar, der unterhalb 400° eine CURIEsche Temp. 929° hat, über 500° eine solche von 1063° besol. und zwischen 400 u. 500° sich aus dem einen Zustand in den anderen verwandelt. Theoretisch ist der Haltepunkt durch die Umwandlung der 11 Magnetonen enthaltenden Elementarmagnete in solche von 12 Magnetonen charakterisiert. (Ann. der Physik [4] **48**. 514—20. 9/11. [17/6.] 1915. La Plata. Instituto de física.) BYK.

K. Neukam, *Fortschritte auf dem Gebiet der Galvanotechnik im Jahre 1914.* Zusammenfassende Besprechung neuer Arbeiten und Erfahrungen auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 452—55. 16/11. 463—67. 23/11. [2/10.] 1915.) RÜHLE.

George W. Rolfe, *Technische Glucose und ihre Verwendung.* Betrachtungen über die technische Darst. der Glucose, ihre Eigenschaften und Verwendung im Haushalt und Gewerbe. (Science Conspectus **5**. Nr. 1; Amer. Journ. Pharm. **87**. 69—77. Juni 1915.) DÜSTERBEHN.

W. Kiby, *Verwendung von Basen zur Reinigung des Alkohols aus Sulfitablaugen. Über das schwedische Patent 37266 der Aktiengesellschaft Ethyl in Falun, Schweden.* Der Vf. weist darauf hin, daß der Grundgedanke des schwedischen Patentes 37266, Basen zur Reinigung des Alkohols aus Sulfitablaugen zu verwenden, längst bekannt ist, daß bei seiner Anwendung die Gefahr der Verschlechterung des Erzeugnisses besteht, und daß die Vervollkommnung der Rektifizierapparate seine Verwendung überflüssig macht. (Chem.-Ztg. **39**. 966—67 18/12. 1915.) JUNG.

E. Pantanelli, *Selbstgärung von Trauben.* Bei reifen, abgeschnittenen, ganz konservierten Trauben ist auf die Dauer ein Rückgang der Albumine u. des Zuckers und der SS. infolge von Veratmung zu bemerken, und zwar in W. stärker als an der Luft. Unter Luftabschluß konserviert, entsteht in der reifen Traube aus Zucker Alkohol infolge intracellularer Atmung. (Staz. sperim. agrar. ital. **48**. 783—821. 1915. GRIMME.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsarten.* Fortschrittsbericht für das Jahr 1914. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **22** 17—19 März; 28—30. April; 38—40. Mai; 47—49. Juni; 57—60. Juli; 67—69. Aug.; 80—81 Sept.; 90—92. Okt.; 99—101. Nov.; 108—10. Dez. 1915. Chemnitz.) SCHÖNFELD.

A. Löb, *Die Gewinnung und Reinigung von Abfallfetten und Abfallölen.* Angaben über Gewinnung u. Reinigung des im *Abwasser* enthaltenen *Fettes* u. über die Reinigung der *Abfallmaschinenöle.* (Seifensieder-Ztg. **42**. 907—9. 27/10. [4/10. 1915. Pfirschinger Mineralwerke, Kitzingen a. M.) SCHÖNFELD.

Béla Lach, *Die Fabrikation von Lanolin.* Vf. schildert die fabrikmäßige Gewinnung des Wollfettes. (Seifensieder-Ztg. **42**. 929—31. 3/11.; 950—51. 10/11. 1915. SCHÖNFELD.

W. Meigen, *Die katalytische Fetthärtung mittels Nickeloxyden.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 290; C. **1914**. I. 2074.) Vf. beschäftigte sich nochmals mit der Frage, ob bei der *Fetthärtung mittels Nickeloxyden* diese zu Metall reduziert werden, oder ob die Reduktion bei einem *Suboxyd* stehen bleibt. Die von ERDMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **91**. 480; C. **1915**. II. 444) erhobenen Einwände gegen die Verss. des Vfs. werden auf Grund neuer Verss. als hinfällig erklärt. Durch Härtungverss., welche im Bodenrohrkolben nach ERDMANN und in einem Emaillebecher mit Glasrührer ausgeführt wurden, beweist Vf., daß auch bei Anwendung reiner Öle sich nach der Härtung im Katalysator freies Ni nachweisen läßt. Die verwendeten Ni-Oxyde waren vor der Härtung völlig unmagnetisch. Nach der Härtung wurde der Katalysator mit einem Elektromagnet aus dem fl. Fett, bezw. aus der Bzl.-Lsg. ausgezogen. Er zeigte umso deutlichere Leitfähigkeit, je weitgehender das Fett gehärtet war. Aus dem Fehlen der elektrischen Leitfähigkeit im gebrauchten Oxydkatalysator kann nicht auf Abwesenheit von Ni geschlossen werden; bei Ggw. der Leitfähigkeit ist aber immer Ni vorhanden. — Den Beststs. der DD. in den gebrauchten Katalysatoren (vgl. SIEGMUND, SUIDA. Journ. f. prakt. Ch. [2] **91**. 442; C. **1915**. II. 247) ist kein großer Wert beizumessen; sie beweisen nichts für die Ggw. von Suboxyden; die DD. sind im wesentlichen vom Gehalt an organischen Verunreinigungen abhängig. Es wird gezeigt, daß im Öl verteiltes NiO oder Ni_2O_3 durch CO bei 95° nicht reduziert wird, so daß der positive Ausfall der *Carbonylreaktion* stets beweisend ist für das Vorhandensein von freiem *Ni*; Nichteintreten der Rk. ist aber nicht beweisend für die Abwesenheit von Ni. Aus den durch die gebrauchten Ni-Katalysatoren bei Einw. von S. entwickelte H-Menge ber. Vf., daß sie selbst bei Annahme von Ni_3O freies Ni enthalten müssen. Vergleichende Härtungsverss. mit 3 verschiedenen Oxyden

(Härtungstemp. 250—260°) u. mit den daraus durch Reduktion bei 280° erhaltenen Ni-Katalysatoren (Härtungstemp. 180°) ergaben, daß es sehr auf die Natur des Oxyds ankommt, ob es als solches oder als Ni besser wirkt. Chemisch reine Oxyde härten im allgemeinen besser, als die daraus gewonnenen Metalle, bei technischen ist es meist umgekehrt. Die Beobachtung ERDMANNS, daß der nach Beendigung der Härtung (mit Oxyden) ausgeflockte Ni-haltige Katalysator völlig unwirksam sei, ist nicht richtig; er zeigt sogar manchmal eine noch bessere katalytische Wrkg., als das ursprüngliche Oxyd. Vf. wendet sich ferner gegen die Annahme der B. von *Nickeloxydhydrüren*, welche als H-Überträger wirken sollen. Die Existenzfähigkeit eines Nickelsuboxyds wird vom Vf. nicht bestritten, die Annahme der Ggw. des Suboxyds wird aber als unbegründet betrachtet. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **92**. 390—411. 6/12. 1915. Freiburg i. Br.) SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 289909 vom 17/4. 1914. [25/1. 1916.]

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren zum Aufschließen von Doppelsilicaten, Feldspat usw., bei hoher Temperatur* durch Rösten in einer Chloratmosphäre mittels reduzierender Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß, um nur die basischen Bestandteile in Chloride überzuführen, der Zusatz von Reduktionsmitteln (Kohle) und Chlor dementsprechend beschränkt wird.

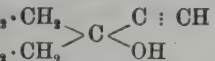
Kl. 12i. Nr. 289944 vom 2/2. 1915. [26/1. 1916].

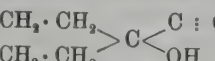
Max Issleib, Magdeburg, *Verfahren zur Denaturierung von Kalium- und anderen Salzen*, dadurch gekennzeichnet, daß den Salzen ein Zusatz von Zucker u. Stärkemehl gegeben wird. Dieser Zusatz macht die Salze für chemische Prozesse unbrauchbar, ohne die Düngewirkung zu beeinträchtigen.

Kl. 12o. Nr. 289800 vom 30/11. 1913. [19/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr 280226; frühere Zus.-Patt. 284764 u. 286920; C. **1915**. II. 932.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Oxyalkylderivate von Kohlenwasserstoffen*. Es werden zwecks Einführung homologer Gruppen an Stelle der Oxyisopropylgruppe in Kohlenwasserstoffe die Homologen des Acetons in Form ihrer ätherlöslichen Alkaliverbindungen oder die Homologen des Acetons selbst in Gegenwart von Alkalimetall oder Alkaliamiden auf Kohlenwasserstoffe zur Einwirkung gebracht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *3-Methylpentinol*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(OH) \cdot C : CH$, aus *Methyläthylketonnatrium* und *Acetylen*. 3 Methylpentinol ist ein farbloses, leicht bewegliches wasserlösl Öl von eigentümlichem Geruch, Kp. 121°; es bildet ein farbloses, explosibles Silbersalz und ein gelbes Kupferoxydulsalz. — Aus Diäthylketonnatrium und Acetylen entsteht *3-Äthylpentinol*, $H_3 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot C : CH$, ein farbloses, leicht bewegliches Öl, Kp. 135—137°; es bildet ein farbloses Silber- und ein gelbes Kupferoxydulsalz. — *Cyclopentanon* liefert nach Überführung in die Natriumverb. durch Natriumamid mit *Acetylen* ein *Acetylencarbinol* von der Formel I., ein farbloses Öl, Kp. 155—160°; in W. wl.; es

I. 

II. 

bildet ein farbloses Silbersalz u. ein gelbes Kupferoxydulsalz. — Aus *Cyclohexanon*-natrium und *Acetylen* erhält man das *Acetylencarbinol* (II.), farblose Krystalle, F. 61—62°.

Kl. 12o. Nr. 289910 vom 15/1. 1914. [25/1. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 289342; C. **1916**. I. 194.)

Bauer & Co., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Präparaten aus Zuckerarten und Formaldehyd.* Das Verf. besteht darin, daß, an Stelle gasförmigen Formaldehyd einzuleiten, die Schmelze aus *Milchzucker* und *Glucose* mit Formaldehyd abgebenden Körpern, wie *Trioxymethylen*, *Paraformaldehyd* o. dgl., behandelt wird.

Kl. 12o. Nr. 289945 vom 15/5. 1915. [26/1. 1916].

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, *Verfahren zum Reinigen von Rohnaphthalin.* Das Rohnaphthalin wird bei Tempp., die innerhalb weiter Grenzen schwanken, zweckmäßig bei 190—200°, mit Luft behandelt, die unter möglichst feiner Verteilung in das Naphthalin eingeblasen wird. Hierbei gehen die das *Naphthalin* begleitenden, verharzbaren Verunreinigungen in dunkle, in Naphthalin gel. bleibende Einwirkungsprodd. unbekannter Zus. über, welche bei einer nachfolgenden Dest. im Blasenrückstand verbleiben.

Kl. 21h. Nr. 289864 vom 29/5. 1913. [22/1. 1916].
(Die Priorität der amerikan. Anmeldung vom 28/5. 1912 ist beansprucht.)

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zusammenhängender homogener Körper aus körnigem oder pulverförmigem Bor oder anderen schwerschmelzbaren Stoffen durch Sintern mittels des elektrischen Stromes.* Es wird die zu sinternde M. in eine elektrisch und thermisch isolierende M. eingebettet und während der Sinterung auf sie und gegebenenfalls auch auf die Einbettungsmasse ein Druck ausgeübt.

Kl. 22h. Nr. 289968 vom 5/6. 1914. [28/1. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 281939; C. **1915**. I. 410.)

Chemische Fabriken Kurt Albert und **Ludwig Berend**, Amöneburg b. Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung öllöslicher Phenolaldehydharze*, dadurch gekennzeichnet, daß man die *Phenolharze* zunächst mit gewissen anderen künstlichen oder mit natürlichen Harzen, mit fetten Ölen oder Ölsäuren, bezw. Gemischen derselben bei höherer Temp. bis zur B. einer in der Kälte klar bleibenden Harzmasse verschmilzt und dann mit dem betreffenden fetten Öl bis zur dauernd klar bleibenden, mit Terpentinöl und anderen ähnlichen Lösungsmitteln ohne Trübung mischbaren Lsg. verkocht.

Kl. 29b. Nr. 289455 vom 23/1. 1915. [21/12. 1915].

Gebrüder Schmid, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Entbasten von Seide und Seidenabfällen*, dadurch gekennzeichnet, daß die bisher zur B. des Seifenbades gebrauchte Seife teilweise, und zwar bis zu $^4/_{10}$—$^5/_{10}$, durch Gallettamini (Spinnrestkokons) oder Seidenraupenpuppen ersetzt wird. Bei Seidenabfällen, welche viel Puppen oder Puppenteile enthalten, wird die zum Entbasten erforderliche Seife auf Kosten des in den Puppen enthaltenen Fettes erzeugt, und zwar dadurch, daß das für das Schaumbad nötige W. aufgekocht und ihm Soda zugeführt wird. Sobald der durch das Erhitzen der Fl. sich bildende großblasige Schaum die Ware berührt, verseift die Soda mehr und mehr die Ölteile der Ware, und es gibt immer feinere Schaumblasen; dieser Schaum ist weniger alkalisch als derjenige, der allein mittels Seife erzeugt wird.

Kl. 40a. Nr. 289782 vom 14/10. 1913. [19/1. 1916].

Metallbank und metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M. *Verfahren und Vorrichtuag zum metallurgischen Behandeln von Erzen u. dgl.*, bei

nders Rösten, durch Zuführung der erforderlichen Zusatzwärme durch elektrische Heizung, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Ofen, bei dem zwei oder mehr rbeitsräume hintereinander geschaltet sind, die von einem in den anderen Arbeits- um übergehenden Reaktionsgase (z. B. Röstgase) elektrisch erhitzt werden, um f diese Weise den in den einzelnen Arbeitsräumen stattfindenden Prozessen die forderliche Zusatzwärme zuzuführen.

Kl. 42l. Nr. 290014 vom 27/6. 1914. [29/1. 1916].

(Die Priorität der dänischen Anm. vom 18/8. 1913 ist beansprucht.)

Niels August Johannes Lilliendahl-Petersen, Kopenhagen, *Blutfarbentafel r colorimetrischen Bestimmung der Hämoglobinmenge des Blutes* durch Vergleich r auf eine Unterlage aufgebrachten Blutprobe mit einer Farbe der Tafel. Die rgleichsfarben sind aus Blutproben von verschiedenem Hämoglobingehalt gebildet, lche in Filtrierpapier oder anderer geeigneter Unterlage in Hämatin umgebildet rden sind. Mit diesen Standardfarben wird eine Blutprobe verglichen, die in ner Unterlage von ganz derselben Beschaffenheit denselben Prozeß wie bei Her- llung der Standardfarben durchmacht, also ebenfalls z. B. durch Einw. von S. Hämatin umgebildet ist.

Kl. 47f. Nr. 289599 vom 15/10. 1913. [10/1. 1916].

Georg Kessler, Hattersheim a. M., *Verfahren zur Herstellung von säure- und alibeständigen Gegenständen (Röhren, Hähnen o. dgl.)*, die an den mit den SS. er Alkalien in Berührung kommenden Flächen mit einem Überzug versehen rden. Der Überzug wird aus durch ein säure- u. alkaliwiderstandsfähiges Binde- ttel zusammengehaltenen Marienglasteilen hergestellt.

Kl. 48b. Nr. 289701 vom 6/11. 1913. [14/1. 1916].

Arthur Geserick, Beendorf b. Helmstedt, *Verfahren zur Erzeugung von Silber- erzügen auf Metallen oder Metallegierungen durch Eintauchen oder Anreiben.* Es rd eine angefeuchtete Mischung, eine Paste, bezw. eine teilweise Lösung ange- ndet, welche neben den bekannten wirksamen Bestandteilen, Chlorsilber oder sen Ausgangsmaterial, Silbernitrat, Alkalisalzen und organischen SS. oder or- nischen sauren Salzen noch Antimon- oder Wismutsalz enthält.

Kl. 55b. Nr. 289601 vom 8/11. 1913. [11/1. 1916].

Hugh Kelsea Moore, Berlin. V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Ge- nnung der mineralischen Bestandteile der Abfallaugen der Cellulosefabrikation und derer organischer, insbesondere flüssiger oder halbflüssiger Rückstände.* Die Rück- ude werden durch strahlende Wärme verbrannt und darüber hinaus gegebenen- s bis zum Schmelzen etwaiger Alkalibestandteile erhitzt.

Kl. 57d. Nr. 289629 vom 5/11. 1913. [8/1. 1916].

Jens Herman Christensen, Sölleröd b. Holte, Dänemark, *Verfahren zur Her- llung von Bildern auf photographischem Wege*, dadurch gekennzeichnet, daß ein d, welches in einer lichtempfindliche Metallverbindungen enthaltenden Schicht für W. undurchdringlichen Kolloiden durch Belichten und Entwickeln erzeugt als Schablone für diffundierende Fll. benutzt wird.

Kl. 80b. Nr. 289061 vom 4/2. 1914. [2/12. 1915].

Wilhelm Schuler, Isny, Württ., *Verfahren der Herstellung von Filtersteinen Trinkwasser*, dadurch gekennzeichnet, daß Kokssand mit oder ohne Zusatz von lenpulver (Steinkohle, Holzkohle, Knochenkohle, Blutkohle) gemengt wird mit

gepulverten Magnesiasilicaten, wie Talk, erdigem Asbest, und mit Teer oder einer Mischung von Teer und Petroleum oder allein mit Petroleum oder ähnlichen KW-stoffen, worauf das Gemenge geformt und unter Luftabschluß gebrannt wird

Kl. 80b. Nr. 289709 vom 30/6. 1914. [13/1. 1916].

Julius Gresly, Kilchberg b. Zürich, Schweiz, *Verfahren der Herstellung von tonerde- und eisenoxydfreien oder tonerde- und eisenoxydarmen, langsam bindenden Zementen.* Es wird ein Rohsatz aus Kieselsäure, Kalk und Calciumsulfat sintergebrannt und gemahlen.

Kl. 80b. Nr. 289710 vom 2/2. 1915. [13/1. 1916].

Harburger Chemische Werke Schön & Co., Harburg a. Elbe, *Verfahren der Gewinnung magnesiareicher Erzeugnisse aus Gemischen von Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat*, dadurch gekennzeichnet, daß in dem durch Brennen bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure erhaltenen Gemisch von Magnesiumoxyd und Calciumoxyd tunlichst nur das Calciumoxyd zu Hydroxyd abgelöscht und dieses durch Sichtvorrichtungen abgetrennt wird.

Kl. 85b. Nr. 289814 vom 1/6. 1913. [20/1. 1916].

August Koch, Hannover-List, *Verfahren zur Reinigung von Kesselspeisewasser* Das W. wird durch Hohlkörper hindurchgepreßt und dabei mit dem elektrischen Strom behandelt. Die Anordnung der Hohlkörper geschieht zweckmäßig in der Weise, daß sie ineinandergeschoben werden, so daß immer die innere u. auch die äußere Mantelfläche jedes einzelnen Hohlkörpers als Reibungsfläche ausgenutzt wird. Auch die Anwendung eines Zerstäubers am Austrittsende der Hohlkörper wirkt durch die gleichzeitig erfolgende Entlüftung des W. günstig, ebenso die Hindurchführung des W. durch die Hohlkörper in stark drehender, beispielsweise tangential zum Querschnitt oder schraubenförmig verlaufender Bewegung. Die stark reibende und drehende Bewegung des W. an den Röhrenwandungen beschleunigt den Arbeitsvorgang; sie verhindert gleichzeitig die B. von Ansätzen an den Elektroden, so daß ihre Polfähigkeit nicht verloren geht.

Kl. 89c. Nr. 289644 vom 29/3. 1914. [12/1. 1916].

Reinhold Kuhl, Bedburg, *Verfahren und Vorrichtung zum stetigen Saturieren von Zuckersäften*, wobei die Aufwärtsbewegung des Saftes in einem aufrechtstehenden Rohr durch die Einw. des Saturationsgases erfolgt. Das Gas wird unter feiner Verteilung unter einem höheren Kompressionsdruck, als zur Beförderung des Saftes in dem Rohr erforderlich ist, in den Saft eingeführt, um eine hohe Saftsäule zu erhalten und das Gas durch den Saft während dessen Aufwärtsbewegung hindurch zuleiten. Die Regelung der Saturation erfolgt entsprechend der Kalkzugabe einerseits u. des verlangten Saturationsgrades andererseits durch die Einstellung des Kompressionsdruckes, mit welchem das Gas in den Saft eingeführt wird.

Kl. 89c. Nr. 289670 vom 11/5. 1912. [28/1. 1916].

Karl Philipp, Magdeburg, *Verfahren zur stetigen Auslaugung von Pflanzenschnitten, insbesondere Rübenschnitten.* Die Fördervorrichtungen bewegen sich in der Längsachse des gegebenenfalls rechteckigen Troges drehend, schwingend oder auf- und niedergehend, so daß das Fördergut in Richtung der Längsachse und in zu dieser Achse parallelen Vertikalebenen derart fortbewegt wird, daß der Weg eines Schnitzelteilchens ein wellenförmig auf- und absteigender ist.

Schluß der Redaktion: den 31. Januar 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 8.** **23. Februar.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. M. Jaeger, *Über das Pasteursche Prinzip des Zusammenhanges zwischen molekularer und physikalischer Asymmetrie.* (Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 209—48. — C. **1915**. II. 870.)
Byk.

A. Smits und **A. H. W. Aten**, *Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf die elektromotorischen Gleichgewichte. II. Die Passivität des Eisens.* (Vgl. Ztschr. physik. Ch. **88**. 743; C. **1915**. I. 1240.) Vff. stellen die Erfahrungen über die anodische Polarisation des Fe und die Passivität desselben, hervorgerufen durch anodische Polarisation u. chemische Mittel, zusammen. Es werden einige Theorien der Passivität besprochen, u. es wird gezeigt, daß die primäre Erscheinung, welche darin besteht, daß der Potentialsprung Eisen-Elektrolyt schon bei ziemlich kleiner Ionendichte dermaßen ansteigt, daß schließlich die Abscheidungsspannung des O_2 erreicht wird, von der Oxydtheorie nicht erklärt werden kann. Die Passivität hat ihren Sitz in der Metalloberfläche, u. Vff. zeigen, wie die Anschauungen der Theorie der Allotropie es ermöglichen, das Auftreten der Passivität, sowie den Übergang des passiven Zustandes in den aktiven und die abnorme kathodische Polarisation zu erklären. (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 723—43. 23/12. [5/7.] 1915. Amsterdam. anorgan.-chem. Lab. d. Univ.)
Byk.

V. Kubelka, *Zur Kenntnis der Adsorption. I.* Die neuen chemischen und physikalischen Theorien der Gerbung schreiben der Adsorption des gel. Gerbstoffs durch die Haut eine große Bedeutung zu. Vf. hat deshalb eingehend die Adsorption aliphatischer SS. durch die Haut verfolgt, um festzustellen, wie weit dieser Vorgang den Adsorptionen dieser SS. durch Kohle, Wolle u. a. ähnlich ist, und so damit zur Klärung der Ansichten über die bei der Gerbung eintretenden Vorgänge beizutragen. Zu den Verss. wurde das nichtchromierte Hautpulver der Leiberger Versuchsanstalt verwendet, an SS. kamen zur Prüfung Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure Marke „Kahlbaum“, also reinste Präparate. Alles zu den Verss. verwendete destillierte W. war von CO_2 befreit; zu den Titrationen dienten $^1/_{30}$—$^1/_{50}$-n. $Ba(OH)_2$-Lsgg., Indicator war Phenolphthalein. Die Verss. wurden derart ausgeführt, daß in mit eingeschliffenen Stöpseln versehenen Glasflaschen von 200 ccm Inhalt die abgewogene Menge Hautpulver (5—6 g) mit 100 ccm der jeweils verwendeten Säurelsg. geschüttelt wurde, bei länger dauernden Verss. mit einer Schüttelmaschine, bei kürzeren Verss. mit der Hand. Dann wurde filtriert, abgesaugt oder abzentrifugiert. Die Temp. wurde während sämtlicher Verss. bei 19—21° gehalten. Wegen der Einzelheiten der sehr umfangreichen Erörterungen und Versuchsergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. Die einschlägige Literatur wird eingangs besprochen.

Die Ergebnisse sind: 1. Es finden bei der Einw. der vier SS. auf Hautpulver in den Lsgg. Konzentrationsänderungen statt, die sehr rasch den Gleichgewichtszuständen zustreben. Diese Gleichgewichte sind unter den Bedingungen der Verss.

umkehrbar. — 2. Die Geschwindigkeit dieser Vorgänge ist sehr groß; bereits in den ersten 5 Sekunden sind weit über 50% Gesamtänderungen beendet; die Geschwindigkeit nimmt mit steigender Konzentration ab. — 3. Die quantitativen Verhältnisse beim Gleichgewichte lassen sich durch die Adsorptionsformel ausdrücken; die Konstanten dieser Gleichung wurden für die vier SS. ermittelt. — 4. Die Proportionalität der Dissoziationskonstante und der Absorptionskonstante β wurde festgestellt mit Ausnahme der Ameisensäure, bei der sich dieses Verhältnis der Proportionalität um so mehr nähert, je niedrigere Konzentrationen in Betracht kommen. (Collegium **1915**. 389—408. 8/11. [9/10.] 1915. Brünn.) RÜHLE.

Hans Th. Wolff, *Zur Theorie der β-Strahlen.* Vf. legt seinen Betrachtungen das RUTHERFORDsche Atommodell zugrunde u. nimmt an, daß ein *β-Strahlelektron* vor seiner Aussendung den Atommittelpunkt mit großer Geschwindigkeit umkreist. Auf eine Energieausstrahlung des Elektrons wird nicht Rücksicht genommen, während im übrigen die Gesetze der Mechanik und Elektrizitätstheorie, sowie das Relativitätsprinzip als gültig angenommen werden. Wie die Unters. der in Betracht kommenden Energieverhältnisse zeigt, scheint die Arbeit, welche die von anderen im Atom vorhandenen negativen Ladungen ausgeübten abstoßenden Kräfte an dem Elektron leisten, zur Erzeugung der schnellsten β-Strahlen zu genügen. (Physikal. Ztschr. **16**. 416—19. 15/11. [19/10.] 1915. Dresden.) BUGGE.

M. Born, *Über die Dispersion der Drehung der Polarisationsebene in Krystallen.* Richtigstellung einer Ungenauigkeit, die dem Vf. (siehe „Dynamik der Krystallgitter", S. 113) bei der Diskussion der Formel für die Dispersion der Drehung der Polarisationsebene in der Richtung der Achse eines einachsigen Krystalles unterlaufen ist. (Physikal. Ztschr. **16**. 437—38. 1/12. [12/11.] 1915.) BUGGE.

Paul Ludewig, *Das Verhalten der Röntgenröhre im praktischen Röntgenbetriebe.* Vf. entwickelt eine Theorie für das Verhalten der *Röntgenröhre* unter den in der Praxis gewöhnlich vorkommenden Versuchsbedingungen, die sich auf folgende Annahmen stützt: Bei einer Röntgenröhre ist wie beim Lichtbogen eine Hysteresis vorhanden; die Härte der Strahlen ist bei veränderlichen Vorgängen proportional der in jedem Augenblick an der Röhre liegenden Spannung; die Kurve der von der Hochspannungsquelle gelieferten Spannung besteht aus einzelnen kurzen Stößen. Vf. zeigt, daß in jedem Spannungsstoß erst eine Zündspannung überstiegen werden muß, und daß sich dann der Betriebszustand auf den durch die statische Charakteristik bedingten Betriebspunkt einstellt. Mit dieser Theorie wird eine Anzahl von Versuchsergebnissen des praktischen Röntgenbetriebes erklärt u. eine neue Lsg. für das Problem der Erzeugung sehr harter Röntgenstrahlen gegeben. (Physikal. Ztschr. **16**. 438—50. 1/12. [4/11.] 1915. Bergakademie. Freiberg i. S. Phys. Lab.) BUGGE.

A. Sommerfeld, *Die neueren Fortschritte in der Physik der Röntgenstrahlung.* Vf. erörtert insbesondere die Entdeckung von LAUE, die Unterss. der beiden BRAGG und die Folgerungen, die sich aus den neuen Einblicken in die Natur der *X-Strahlen* für die Krystallographie u. Chemie ergeben. (Die Naturwissenschaften **4**. 1—8. 7/1. 13—18. 14/1.) BUGGE.

Julius Meyer, *Der Gefrierpunkt des Benzols als Fixpunkt in der Thermometrie.* (Vgl. RICHARDS u. SHIPLEY, Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1825; C. **1915**. II. 823.) Der Erstarrungspunkt des Bzl. ist wegen seines Luftgehaltes auf mindestens 0,00[illegible] unsicher. Infolgedessen benutzt man zweckmäßiger als Fixpunkt in der Thermometrie den Schmelzpunkt des luftfreien, erstarrten Bzl. (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 721—22. 23/12. [9/8.] 1915.) BYK.

Anorganische Chemie.

Pierre Breteau, *Darstellung phosphorescierenden Calciumsulfids.* Vf. fand, daß Zusätze von Na_2CO_3 und NaCl (nach VERNEUIL) bei der Darst. nicht notwendig sind, u. daß am besten erst das reine Sulfid dargestellt wird. Das genaue Gemisch von 100 g rein gefälltem $CaCO_3$ (frei von Alkalicarbonaten und -chloriden) u. 30 g Schwefelpulver wird in einem bedeckten Tiegel und in einem Muffelofen 1 Stde. lang auf dunkler Rotglut gehalten. Nach der Abkühlung wird dem weißen Calciumsulfidpulver 0,0001 seines Gewichts Wismut zugesetzt. Zu diesem Zweck verwendet man eine Lsg. von 0,3 g basischen Wismutnitrats in 200 ccm absol. A. mit einigen Tropfen HNO_3. 1 ccm dieser Lsg. wird mit der breiartigen Mischung von 10 g des Calciumsulfids u. absol. A. gut verrührt. Das Ganze wird nach dem Trocknen in einem bedeckten Tiegel 2 Stdn. lang auf schwacher Kirschrotglut erhalten u. im Ofen langsam abgekühlt. Das erhaltene Pulver zeigt schöne violette Phosphorescenz. Bei der Erhitzung auf helle Rotglut ist die Phosphorescenz schwach oder fehlt ganz, dagegen kann das Wismut durch Molybdän, noch besser durch Wolfram, weniger gut durch Vanadium ersetzt werden. Daß die Phosphorescenz nichts mit geringen Mengen von Na_2CO_3 oder NaCl zu tun hat, geht daraus hervor, daß man ein gleiches Resultat erhält, wenn man zur Mischung von Schwefelcalcium und Wismut den hundertsten Gewichtsteil Na_2S zufügt und wie oben verfährt. Die Phosphorescenz ist dann nicht besser als bei bloßem Zusatz von einer Spur Wismut. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 732—33. [13/12.* 1915].)

ETZOLD.

H. Freundlich und **H. Kaempfer**, *Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aufnahme des Uran X_1 durch Kohle.* (Vgl. RITZEL, Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 84; C. **1909**. II. 1911.) Es wurden die Verss. von RITZEL über die Verdrängung von Uran X_1 von der Blutkohle durch die Ggw. von Th bestätigt. Die Wrkg. tritt schon bei sehr kleinen Mengen ein; ein Gehalt von etwa 0,0004 Millimol $Th(NO_3)_4$ (gleich etwa 0,2 mg in Lsg.) erhöht die nach dem Schütteln mit Kohle in der Lsg. verbleibende UX_1-Menge um ungefähr 20%. Die Wrkg. ist aber nicht spezifisch für Th, auch nicht für Radioelemente, sondern findet sich bei einer größeren Zahl von Stoffen: *Zr-Salzen, Benzoesäure, Strychninnitrat*, basischen Farbstoffen u. a. m. Zwischen dem $Th(NO_3)_4$ und den anderen Fremdstoffen stellten sich aber doch Unterschiede heraus, als ihre Adsorption durch Blutkohle untersucht wurde. Die Adsorption von Benzoesäure, Strychninnitrat und Zirkonoxychlorid durch Blutkohle läßt sich mit Hilfe der Radioaktivität folgendermaßen messen: Man bestimmt die Endkonzentration in der Lsg. dieser Stoffe auf Grund der verdrängenden Wrkg., die sie auf das UX_1 ausüben, wenn sie mit diesem zusammen von der Kohle aufgenommen werden. Für die Benzoesäure u. das $ZrOCl_2$ ergab sich auch auf diesem Wege in dem untersuchten Konzentrationsgebiet die gewöhnliche Adsorptionsisotherme; Strychninnitrat strebte einer Sättigung zu. In allen drei Fällen wurde ein von der Zeit unabhängiger Endzustand erreicht. Als die Adsorption des $Th(NO_3)_4$ durch Blutkohle in dieser Weise gemessen werden sollte, ergab sich insofern ein auffallender Unterschied gegenüber dem Verhalten der eben erwähnten Stoffe, als die mit Hilfe der Aktivität bestimmten Endkonzentrationen im Laufe der Zeit sehr stark abzunehmen schienen. Diese Abnahme bestätigte sich nicht, als man die Endkonzentrationen an $Th(NO_3)_4$ mit dem Nephelometer auf Grund der Schwerlöslichkeit des Thoriumoxalats maß. Dieser Widerspruch klärte sich dahin auf, daß eine $Th(NO_3)_4$-Lsg., die mit Blutkohle geschüttelt worden ist, nachher in viel geringerem Betrag das UX_1 bei der gleich-

zeitigen Aufnahme von der Kohle zu verdrängen vermag. $Th(NO_3)_4$ unterscheide sich auch dadurch von den anderen wirksamen Stoffen, daß es nicht bloß bei gleichzeitiger Adsorption das UX_1 zu verdrängen vermag, sondern auch dann, wenn es nachträglich zu einer Kohle zugegeben wird, die UX_1 aufgenommen hat. Die anderen Stoffe verdrängen nicht bei nachträglichem Zusatz. Die Verdrängung des UX_1 durch die anderen wirksamen Fremdstoffe beruht wohl wesentlich auf ihrer Adsorbierbarkeit, und zwar handelt es sich nicht bloß um eine Verdrängung durch die Adsorption, sondern auch darum, daß die Fremdstoffe in ähnlicher Weise das Eindringen des UX_1 in die Kohle verhindern, wie adsorbierte Stoffe ja auch die Krystallisation aus übersättigter Lsg. zu hemmen vermögen. (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 681—716. 23/12. [24/7.] 1915. Braunschweig. Phys.-chem. Inst. d. Herzog. Techn. Hochschule.) Byk.

Fritz Paneth, *Über die chemischen Reaktionen der Radioelemente.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **15**. 924; C. **1915**. I. 187.) Vf. gibt einen Überblick über die bisherigen experimentellen Ergebnisse der *Radiochemie* u. zieht daraus die folgenden theoretischen Schlüsse: Die Radioaktivität eines Elementes ist ohne Einfluß auf seinen chemischen Charakter. Es gibt Elemente, die sich durch ihre radioaktiven Eigenschaften und ihr At.-Gew. unterscheiden, und deren Atome einander trotzdem in allen chemischen und elektrochemischen Vorgängen so vollständig vertreten können, daß man ein Gemisch beider chemisch wie einen einheitlichen Stoff von mittlerem At.-Gew. betrachten kann. Der chemische Charakter eines Elements kommt auch in äußerst verd. Lsgg. noch klar zum Vorschein; nicht Isomorphie sondern Schwerlöslichkeit der analogen Verb. ist hier in erster Linie für das Mitausfallen mit einem Nd. bestimmend. Adsorptionseinflüsse sind von großer Bedeutung; da sie aber auf der Wrkg. derselben chemischen Valenzen beruhen, die für die B. von Ndd. maßgebend sind, verwirren sie die chemische Definierthe nicht, sondern fördern sie im Gegenteil. Die elektrochemische Zersetzungsspannung behält auch für extrem verd. Lösungen Bedeutung. (Sonderdruck aus: Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **11**. 451—70. Februar 1915.) Bugge.

W. Stahl, *Über die Vorgänge beim Zusammenwirken von Gasen mit Blei und Silber.* Vf. gibt eine Literaturzusammenstellung des *Verhaltens von Sauerstoff, Schwefeldioxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und der Kohlenwasserstoffe zu Blei*, bezw. *Silber*, sowie von *Argon und Helium zu Silber.* (Chem. Ztg. **39**. 885—86. 20/11. 1915.) Groschuff.

W. Stahl, *Erörterung gewisser Erscheinungen und Vorgänge beim Spratzen des Silbers.* Aus der Literatur ergibt sich, daß *Schwefeldioxyd* das Spratzen nicht direkt herbeiführt, es aber indirekt beeinflussen kann, indem es in mäßiger Schmelzhitzen von Ag gel. wird, mit Ag und O_2 Sulfat bildet, welches in höheren Schmelzhitzen durch seine Zers. den Spratzeffekt steigert, während in niederen Schmelzhitzen das Spratzen unter erhöhter Silberverschlackung vermindert werden kann. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ **12**. 501—4. 22/12. 1915.) Groschuff.

B. Cabrera und **E. Moles**, *Die Magnetochemie der Kupfersalze und die Theorie des Magnetons.* Vff. bestimmen neuerdings die magnetischen Suszeptibilitäten von $CuSO_4$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$ in wss. Lsg. bei verschiedenen Konzentrationen. Die Zahl der Magnetonen für das $\overset{++}{Cu}$-Ion ergibt sich zu 9,90, bezw. 9,93. Die Abweichung von dem ganzzahligen Wert 10 ist nicht so groß, daß sie nicht durch Komplexbildung nach dem Typus $\overset{++}{Cu}SO_4$ erklärt werden könnte. Beim Übergang

vom Ion zum neutralen Molekül findet eine starke Verminderung des paramagnetischen Charakters statt, vielleicht durch die Aufnahme von Valenzelektronen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **40**. 284—90. 15/10. 1915. Madrid. Lab. f. physik. Unterss.)
Byk.

Henry S. Rawdon, *Normale Zinkbronzen: Beziehung zwischen Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften.* Bei eintretendem Bruch brachen im allgemeinen die einzelnen Krystalle der Legierung selbst auseinander. Anwesenheit der Oxyde von Sn und Zn setzt die mechanische Festigkeit der Bronze stark herab. (Journal of the Washington Academy of sciences **5**. 631—32. 19/11. 1915. Bureau of Standards. Washington.)
Byk.

Organische Chemie.

Eyvind Boedtker, *Über die oxydierende Wirkung des Sonnenlichtes.* I. Oxydation des Diisobutyls, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. In einer mit *Diisobutyl* gefüllten, schlecht schließenden Glasstöpselflasche hatten sich im Laufe von 5 Jahren matte Prismen in einer Menge von 1 g abgeschieden. Zus.: $C_9H_{22}O_5$. Anscheinend wird 1 Mol. des Diisobutyls zunächst unter B. von Formaldehyd, W. und anderen Prodd. oxydiert, worauf der Formaldehyd u. das W. unter Mitwrkg. des Luftsauerstoffs in folgendem Sinne reagieren:

$$C_8H_{18} + CH_2O + 2H_2O + O_2 = C_9H_{22}O_5.$$

Jedenfalls konnte die B. aldehydartiger Verbb. bei der Oxydation des Diisobutyls unter dem Einfluß des Sonnenlichtes beobachtet werden. Der Körper $C_9H_{22}O_5$, in dem wahrscheinlich das Keton eines mehrwertigen Alkohols vorliegt, schm. bei 106° unter Verlust von W. und B. einer dicklichen, nicht wieder erstarrenden Fl.; der Geruch erinnert stark an denjenigen der Butylderivate. Im Vakuum über P_2SO_4 verliert die Verb. gleichfalls W.; die hierbei entstehende dickliche Fl. besitzt den gleichen Geruch und färbt sich rasch dunkel. Die Verb. ist l. in W. und A., reduziert weder ammoniakal. Silberlsg., noch Fehlingsche Lsg., löst aber nach Alkalizusatz Cuprihydrat zu einer dunkelblauen Fl., färbt Schiffsches Reagens rot und entwickelt beim Erhitzen mit konz. HCl einen deutlichen Terpengeruch. Verss., die Oxydation des Diisobutyls zu beschleunigen, mißlangen. Dadurch, daß das Diisobutyl unter Luftzutritt möglichst häufig dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, dauerte es, innerhalb dreier Jahre 1 g der Verb. $C_9H_{22}O_5$ zu erhalten.

II. Oxydation des Isoamylnitrits, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$. Mit *Isoamylnitrit* gefüllte Flaschen hatten im Laufe der Zeit Krystalle von *Methantetracarbonsäure*, $C(COOH)_4 \cdot 5H_2O$, F. 132° unter Verlust von W., abgeschieden. Nach Ansicht des Vfs. ist die B. dieser S. in der Weise zu erklären, daß sich zuerst die Verb. $[(OH)_3C]_2C(OH) \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_3$ bildet, welche sich dann durch Wanderung eines C-Atoms in ihr s. Isomeres, $(OH)_3C \cdot C[C(OH)_3]_2 \cdot C(OH)_3 = C(COOH)_4 \cdot 4H_2O$, umlagert. Letztere S. nimmt alsdann noch 1 Mol. W. auf. $C(COO)_4Ba_2$, weiße, Krystalle, unl. in Essigsäure. Die Methantetracarbonsäure reduziert ammoniakal. Silberlsg. nicht; sie löst nach Alkalizusatz Cuprihydrat zu einer tiefblauen Fl., welche in der Hitze keine Reduktion erleidet. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade tritt zuerst Entwässerung u. sodann Sublimation von Oxalsäure ein. Bei höherer Temp. tritt eine weitergehende Zers. ein, die vielleicht in dem Sinne verläuft, daß bei 170° 2 Mol. der S. in 3 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Mesoweinsäure zerfallen. Die letztere S. verliert dann bei 180° W. unter B. der Frémyschen Tartralsäure, $C_4H_4O_6$. — Die letzten Mutterlaugen der Methantetracarbonsäure lieferten einen nach Caramel riechenden, bräunlichen Sirup, welcher ammoniakal. Silberlsg. und

FEHLINGsche Lsg. reduzierte und stark sauer reagierte. (Bull. Soc. Chim. d France [4] **17**. 369—74. 5.—20/9. [August] 1915. Christiania. Chem. Lab. d. Univ DÜSTERBEHN.

A. Heiduschka und **H. W. Gloth**, *Beitrag zur Kenntnis des Sitosterins un des Stigmasterins.* Die Darst. des Sitosterins und Stigmasterins erfolgte nach de Angaben von WINDAUS aus Calabarbohnenfettphytosterin über die bromierte Acetate. — *Sitosterinsalicylsäureester*, $C_{34}H_{50}O_3$, aus Sitosterin und Salicylsäure b 160—170° (Metallbad), weiße Krystalle aus Ä.-A., F. 147°, ll. in Chlf. und Ä schwerer in Aceton, k. Eg. und k. A. — *Sitosterinphenylurethan*, $C_{34}H_{51}O_2N$, au Sitosterin u. Phenylisocyanat bei 180° (Metallbad) während einiger Minuten (nicl länger!), Krystalle aus Ä. + PAe., F. 174°, ll. in Ä., Chlf. und CS_2, wl. in k. A leichter in h. A. und PAe. — Überschüssiges Brom bildet mit Sitosterin bei g wöhnlicher Temp. zwei Bromderivate, ein in A. unl. von der Zus. $C_{27}H_{36}OBr_{10}$ un ein in A. l. von der Zus. $C_{27}H_{38}OBr_8$. Das erstere Prod. ist ein braunes Pulve F. ca. 185°, ll. in Chlf. und CS_2, schwerer in Ä. u. Aceton, so gut wie unl. in A Das letztere Prod. ist ein gelbes Pulver, F. ca. 120°, l. in A. und im übrigen wi das bromreichere Prod. — *Sitostenon*, $C_{27}H_{44}O$, durch Oxydation des Sitosterind bromids mit 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. in Ggw. von Bzl. und verd. H_2SO_4 und Behandel des resultierenden Sitostenondibromids mit Zinkstaub u. Eg., Krystalle aus 30- b 40%ig. Holzgeist, F. 82°, sll. in Ä., Chlf., CS_2, ll. in Bzl., zwl. in k. A. und Hol geist. — Sitostenonsemicarbazon, $C_{28}H_{47}ON_3$, Krystalle aus sd. Methylalkoh sintert bei 243°, schm. bei 254° unter Zers., ll. in Chlf., wl. in Aceton u. Ä., sw in k. A. und Methylalkohol.

Das Stigmasterin zeigte den F. 170°; seine Ester zeichnen sich durch eine he vorragende Krystallisationsfähigkeit aus. — *Stigmasterinpalmitinsäureester*, $C_{46}H_{80}O$ aus Stigmasterin und Palmitinsäure bei 200° (Ölbad), weiße, glänzende Krystal aus absol. A., F. 99°, sll. in Chlf. und CS_2, weniger in Ä. und Aceton, swl. in E und A. — *Stigmasterinstearinsäureester*, $C_{48}H_{84}O_2$, erhalten wie der vorhergehen Ester, weiße, glänzende Krystalle, F. 101°, in A. noch bedeutend schwerer l. a der Palmitinsäureester. — *Stigmasterinölsäureester*, $C_{48}H_{82}O_2$, weiße Krystalle a absol. A., F. 44°, sll. in Ä. und Chlf., schwerer in Aceton, ll. in h. Eg., in A. b deutend leichter l. als der Stearin- und Palmitinsäureester. — *Stigmasterinsalic säureester*, $C_{37}H_{54}O_3$, erhalten wie der Sitosterinester, weiße Nadeln aus A., F. 17 sll. in Chlf. u. CS_2, weniger in Ä., wl. in Aceton, k. Eg. u. k. A. — *Stigmasteri zimtsäureester*, $C_{39}H_{58}O_2$, aus Stigmasterin und Zimtsäurechlorid bei 180—190° (Ö bad), weiße Krystalle aus absol. A., F. 155°, ll. in Chlf. und CS_2, schwerer in und Aceton, swl. in k. Eg. und k. A. — *Stigmasterintetrabromid*, $C_{30}H_{50}OBr_4$, a 2,5 g Stigmasterin, gel. in 100 ccm Ä., und 2,5 g Brom, gel. in 25 ccm Eg., wei Krystalle aus Chlf., Ä. u. A., F. 205° unter Bräunung u. Zers., ll. in Chlf. u. Bz schwerer in Ä., swl. in k. Eg. u. k. A. Dieses Tetrabromid lieferte bei der Ox dation in der oben beschriebenen Weise eine gut krystallisierende Verb. vo F. 140°, die aber keinen Ketoncharakter zeigte. (Arch. der Pharm. **253**. 415—2 11/12. [6/11.] 1915. München. Pharm. Inst. u. Lab. für angew. Chemie der Uni DÜSTERBEHN.

Adrian Thomas, *Die Einwirkung einiger Elektrolyte und gewisser Fettlösun mittel auf osmotischen Druck und Viscosität von Lecithinsuspensionen.* Es wurd osmotischer Druck u. Viscosität 1%iger Suspensionen von Lecithin in Lsgg. wec selnder Konzentration von NaOH, NaCl, NaBr, NaJ, HCl, Äthyl-, Methyl-, n-P pyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Caprylalkohol u. Äthyläther bestimmt. Fast st hatte der Zusatz eines Elektrolyten eine Abnahme des osmotischen Druckes u der Viscosität der Lecithinsuspensionen zur Folge, wogegen die Lipoidlösun

mittel den osmotischen Druck u. die Viscosität steigerten. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 359—76. Nov. 1915. Worcester, Massachusetts. CLARK University.) HENLE.

C. J. Enklaar, *Die Wagner-Saytzewsche Reaktion bei Olefinaldehyden.* Das *Allylisoallylcarbinol*, $C_7H_{12}O$, wird in 16% Ausbeute erhalten, wenn man in absol. äth. Lsg. Crotonaldehyd mit Allylbromid an Stelle des früher benutzten Allyljodids (Chemisch Weekblad **10**. 60. 188; C. **1913**. I. 1003. 1328) in Ggw. von Zn umsetzt. Fl., $Kp._{34}$ 68—69°; $Kp._{765}$ 156—156,7° unter Zers. (Abspaltung von W. u. B. höher sd. Prodd.); $D.^{14,8}_4$ (vac.) 0,8668; n_α = 1,45193; n_D = 1,45527; n_β = 1,46294; n_γ = 1,46959 bei 13,7°. — Für das bereits früher aus dem Carbinol erhaltene Heptatrien, C_7H_{10}, wird die Analyse nachgetragen. Da der KW-stoff in sd. alkoh. Lsg. mit $HgCl_2$ kein Kalomel abscheidet, dürfte das *1,3,5-Heptatrien* vorliegen. — Der nach VIGUIER (Ann. chim. [8] **28**. 433; C. **1913**. I. 1867) dargestellte *Crotonaldehyd* zeigte folgende Konstanten: Kp. 102,2—102,5°; $D.^{20,5}_4$ 0,8477; n_α = 1,43195; n_D = 1,43620; n_β = 1,44692 bei 20,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 211—13. 8/1. 1916. [24/11. 1915.] Haag.) SCHMIDT.

Francis Francis, Francis Henry Geake und **James William Roche**, *Die Bestimmung der Konzentration von Hydroxylionen.* Die Best. von [OH'] mittels der katalytischen Zers. von *Nitrosotriacetonamin* (Journ. Chem. Soc. London **103**. 1722; C. **1913**. II. 1842) führt zu erheblich genaueren Ergebnissen, wenn man den Druck des entwickelten N anstatt des Volumens mißt, so daß jetzt auch kleine OH'] gemessen werden können; k^{30}/OH' wurde zu 1,92 gefunden. Das Gebiet),05—0,35-n. OH', in welchem die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante k einen Gang aufweist, konnte durch Anwendung von *Nitrosovinyldiacetonamin*, k^{40}/OH' = 0,171, k^{50}/OH' = 0,553, und *Nitrosoisobutyldiacetonamin*, k^{40}/OH' =),241, k^{50}/OH' = 0,714, überbrückt werden, da bei diesen der Gang von k erst bei etwa 0,4-n. OH' beginnt. Der Temperaturkoeffizient für Nitrosotriacetonamin beträgt für 30—40° 2,35, bei höheren Tempp. nähert er sich dem Wert 2. Bei größeren [OH'] nimmt die Genauigkeit des Verf. ab, auch treten dann Unterschiede zwischen KOH und NaOH auf. Nitrosotriacetonamin kann oberhalb 0,35-n. bis ,4-n. OH' für beide Basen benutzt werden, Nitrosovinyldiacetonamin und ähnlich auch die Isobutylverb. von 1,4-n.—2,0-n. OH' für KOH und etwa 1,15-n.—1,55-n.)H' für NaOH. — *Nitroso-n.-butyldiacetonamin* zeigt den Gang von k bei 0,4 bis),9-n. OH'; bei *Nitrosovaleryldiacetonamin* beginnt der Gang früher als in den anderen Fällen; die letztere Verb. ist weniger löslich als die anderen und hat die kleinste Zersetzungsgeschwindigkeit. Bei höheren [OH'] tritt eine andere Rk. als bei kleineren ein. Der Einfluß von *Neutralsalzen* auf die Rk. kann nur zu einem kleinen Teile auf das Massenwirkungsgesetz und Änderung der Viscosität zurückgeführt werden. Die Reihenfolge der Anionen der Salze nach ihrer Wrkg. ist dieselbe wie in der lyotropischen Reihe; wahrscheinlich ist die Wrkg. der Salze eine spezifische und von der Natur der Rk. unabhängig. Die bei höheren [OH'] eintretenden Erscheinungen weisen auf die Existenz eines chemischen Gleichgewichts zwischen dem Nitrosamin und der undissoziierten Base hin. Durch Zusatz von KJ oder KCNS bei hoher [OH'] wird die Dissoziation des KOH vermindert u. die Rk. so beschleunigt, daß [OH'] in das Gebiet fällt, in dem k nicht konstant ist. Eine zusammenfassende Erklärung aller gemachten Beobachtungen kann nicht gegeben werden. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1651—73. November. 4/10.] 1915. Bristol. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Eric Doddrell Evens, Edgar Cranthorne Gifford und **Walter Edward Gambourne Griffiths**, *Die Einwirkung von Alkalien auf die Nitrosamine der*

4-Piperidonderivate. Durch Kondensation von Diacetonaminoxalat mit Aldehyde in A. wurden Oxalate von Alkyl- und Aryldiacetonaminen erhalten, die sich m $NaNO_2$ zu folgenden Nitrosaminen umsetzten: *Nitrosopropyldiacetonamin*, $C_9H_{16}O_2N$ F. 28°; *Nitroso-n.-butyldiacetonamin*, $C_{10}H_{18}O_2N_2$, F. 44°; *Nitroso-p-tolyldiacetonamin* $C_{14}H_{18}O_2N_2$, Öl; *Nitrosocinnamyldiacetonamin*, $C_{15}H_{18}O_2N_2$, F. 126°; *Nitrosovalery diacetonamin*, $C_{11}H_{20}O_2N_2$, F. 59°; *Nitrosoheptyldiacetonamin*, $C_{13}H_{24}O_2N_2$, Öl; *Nitros anisyldiacetonamin*, $C_{14}H_{18}O_3N_2$, F. 74°; *Nitrosovinyldiacetonamin*, $C_8H_{14}O_2N_2$, F. 59 *Nitrosophenyldiacetonamin*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, F. 75°; *Nitrosoisobutyldiacetonamin*, $C_{10}H_{18}O_2N$ F. 56°. Die katalytische Zers. dieser Nitrosamine durch OH′ verläuft nur i wenigen Fällen so glatt wie beim Nitrosotriacetonamin (vgl. vorsteh. Ref.). — *Ver* $C_{26}H_{28}O_2 = [C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2]_2$, weiße Krystalle aus A., F. 88 entsteht durch Polymerisation des aus Nitrosophenyldiacetonamin durch alko $NaOC_2H_5$ gebildeten *α-Phenyl-ε-methyl-$\Delta^{\alpha,\delta}$ hexadien-γ-on*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH$ $C(CH_3)_2$, gelbes Öl. — *α-p-Methoxyphenyl-ε-methyl-$\Delta^{\alpha,\delta}$-hexadien-γ-on*, $C_{14}H_{16}O_2$ = $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$, aus Nitrosoanisyldiacetonamin und alko $NaOC_2H_5$, gelbe Tafeln aus PAe., F. 56°. — *α-Phenyl-η-methyl-$\Delta^{\alpha,\gamma,\zeta}$-octatrien-ε-o* $C_{15}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$, aus Nitrosocinnamyldiaceto amin, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 87,5°, gibt mit Br in CS_2 das *Hexabromi* $C_{15}H_{16}OBr_6$, Krystalle aus Eg., F. 160°. — *β,η-Dimethyl-$\Delta^{\gamma,\zeta}$-octadien-ε-on*, $C_{10}H_{18}$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$, aus Nitrosoisobutyldiacetonamin in g ringer Ausbeute, Öl, Kp_{11} 93—98°, $D.^{25}$ 0,8804, n_D^{25} = 1,48056, liefert das *Tetr bromid*, $C_{10}H_{16}OBr_4$, Krystalle aus verd. A., F. 76—77°. Die Zersetzungsprod der übrigen Nitrosamine konnten nicht isoliert werden, da sie während ihrer Sauerstoff aufnahmen. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1673—77. November. [4/1(1915. Bristol. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

E. Rupp und **A. Hölzle**, *Über die Einwirkung von Alkali- und Erdalkal cyaniden auf Zuckerarten.* II. Mitteilung. (Forts. von Arch. d. Pharm. **251**. 55 C. **1914**. I. 526.) Das swl. Ba-Salz der *Glucoheptonsäure*, mit dessen Hilfe d Reinigung des α-Glucoheptonsäureanhydrids (Hediosits) nach dem Verf. der DR Nr. 245267 und 253754 erfolgt, besitzt die Zus. $C_7H_{14}O_9Ba$. Der Hediosit kar alkalimetrisch in Ggw. von Phenolphthalein titriert werden, nachdem er zuvor m überschüssiger Lauge auf dem Wasserbade erwärmt worden ist. — Die Beststt. d Reaktionsgeschwindigkeit u. des Cyanschwundes in Dextrose-KCN-Lsgg. ergabe daß schwach säurehaltige Dextrose-HCN-Lsgg. in Wochen keinen stärkeren Cya rückgang erleiden, als solche mit einem Minimum von Alkali binnen Stundenfris — *Mannose* entwickelt mit KCN- und $Ba(CN)_2$-Lsgg. sogleich reichlich NH_3 unt B. von *Mannosecarbonsäure*. Diese Bildungsweise der Mannosecarbonsäure ist e bequemer Weg zu ihrer Darst. — Die Einw. von KCN und $Ba(CN)_2$ auf *Lävulo* gibt sich zunächst durch einen kräftigen HCN-Geruch zu erkennen, der erst nac Stunden einem deutlichen NH_3-Geruch weicht. Die Ketohexose unterscheidet si dadurch wesentlich von den Aldohexosen (Dextrose und Mannose), welche sofo NH_3 entwickeln. Das Reaktionsprod. ist *Lävulosecarbonsäure*, die aber in frei Form nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden konnte. — Wie d Lävulose verhält sich auch die *Galaktose*, wobei *Galaktosecarbonsäure* entsteht. - *Lactose* bindet zunächst 1 Mol. Cyanid, und zwar um so rascher, je konzentriert die Lsg. ist. Ein weiteres Mol. Cyanid erfährt nur eine sehr langsame Zerlegun Es ist also zu folgern, daß zuerst *Lactosecarbonsäure* gebildet wird, welche ein teilweise Hydrolyse zu Glucoheptonsäure und Galaktose erfährt. Die letztere fäl alsdann der weiteren Nitrilierung zu Galaktosecarbonsäure anheim. In Überei stimmung hiermit steht die Beobachtung, daß cyanidreiche Reaktionsgemisch fortgesetzt NH_3 entwickeln. — Ähnlich wie die Lactose verhält sich auch d

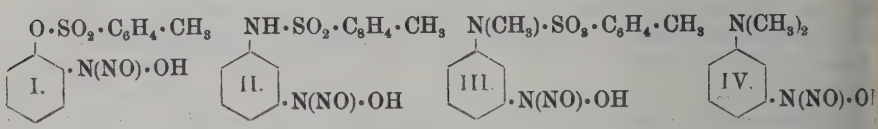
Maltose, jedoch bleibt hier ein zweites Mol. Cyanid nahezu völlig unverändert, voraus zu folgern ist, daß die Umsetzung im wesentlichen zur *Maltosecarbonsäure* ührt, u. eine Hydrolyse derselben kaum stattfindet. (Arch. d. Pharm. **253**. 404—15. 1/12. [27/8.] 1915. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Rupp und **A. Hölzle**, *Über den Cyanschwund in gezuckerten Bittermandelwasserzubereitungen.* (Vgl. vorst. Ref.). Vff. untersuchten das Verhalten von Bittermandelwasser in gesüßten Arzneimischungen, um festzustellen, ob in solchen der HCN-Gehalt einen Rückgang erfährt oder nicht. Es wurden Mischungen von verd. Bittermandelwasser mit Zucker-, Kirsch-, Himbeersirup und Invertzuckerlsg. versetzt und der Cyangehalt dieser Gemische nach verschieden bemessenen Zeitfristen ermittelt. Um eine vollständige Verflüchtigung des HCN im Bittermandelwasser zu erreichen, ist es notwendig, die Fl. vor der Dest. leicht natronalkal. u. etliche Minuten hinterher weinsauer zu machen. Hierauf wird bei guter Kühlung überdestilliert, wobei der Vorstoß in etwas W. eintaucht. Es ergab sich, daß der Cyangehalt in der Invertzuckerlsg. binnen Tagesfrist um etwa ein Drittel, innerhalb einer Woche auf die Hälfte zurückgegangen war. Ganz ebenso verhielten sich die fruchtsafthaltigen Gemische, während in der Rohrzuckerlsg. der Cyangehalt in einer Woche nur um einen praktisch bedeutungslosen Betrag zurückging. Nach mehreren Wochen wurde der Cyanverlust aber auch hier recht merkbar. (Arch. der Pharm. **253**. 401—3. 11/12. [24/7.] 1915. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Hantzsch, *Über die angebliche Isomerie des Formanilids.* Nach ORLOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 439; C. **1905**. II. 403) existieren drei isomere Formanilide. Die von **Julius Retinger** ausgeführte Unters. dieser angeblichen Isomerie ergab jedoch, daß das flüssige Isomere von ORLOW stark verunreinigte Oxanilsäure, das feste Isomere vom F. 245° Oxanilid war. *Isomere Formanilide* existieren danach nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 232—34. 8/1. 1916. [6/12. 15.].) SCHÖNFELD.

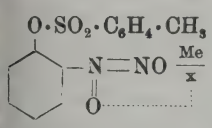
Oskar Baudisch, *Über den Einfluß von Kernsubstitution auf innere Komplexsalze bildende Gruppen. I. Mitteilung: Über Nitrosoarylhydroxylamine.* (Vgl. die bei folgenden Reff.) Der Vf. hat an den Nitrosoarylhydroxylaminen untersucht, wie weit man eine zur inneren Komplexsalzbildung befähigte Gruppe im Benzol- oder Naphthalinkern durch Kernsubstitution beeinflussen kann, insbesondere in welcher Art die individuelle Auswahl für gewisse Metalle durch Hinzutritt neuer Substituenten verändert werden kann. Ferner sollte festgestellt werden, ob durch diese Änderungen auch das Molekülbindungsvermögen der inneren Komplexsalze in Mitleidenschaft gezogen wird. Das Nitrosophenylhydroxylamin bildet mit Fe und Al charakteristische innere Komplexsalze, die sich durch ihre abnorme Farbe und auch die leichte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auszeichnen. Ebenso verhalten sich noch Ti u. Zr, während alle anderen Metalle nur gewöhnliche Salze geben. Die Eigenschaft des Nitrosophenylhydroxylamins, nur mit den genannten vier Metallen innere Komplexsalze zu geben, ändert sich nicht, wenn man in den Benzolkern Cl, Br, NO_2, CH_3 oder $O \cdot CH_3$ einführt. Durch die Einführung saurer Gruppen in den Benzolkern werden die inneren Metallkomplexsalze nur noch beständiger, aber ein Einfluß auf Nebenvalenzbindung anderen Metallen gegenüber ist nicht bemerkbar. Die Verhältnisse ändern sich, wenn man Seitenketten, wie $SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, OH, $NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, $N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, $N(CH_3)_2$, CHO in den Benzolkern in o- oder m-Stellung einführt. Die Eigenschaft, innere Komplexsalze zu bilden, überträgt sich nun auf fast alle Metalle. Der *p-Toluolsulfo-*

säure-[o-(nitrosohydroxyl)-aminophenyl]-ester (I.) gibt mit fast allen Metallen inner Komplexsalz, die sich durch leichte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln un durch abnorme Farbe auszeichnen. Es wurden die Salze mit Fe, Cu, Ni, Co, Cr Mn, Ur, Pb, Cd, Hg, Bi, Al, Ce, La und Th dargestellt. Der *o-Toluolsulfosäure [o-(nitrosohydroxylamino)-phenyl]-ester* gibt Komplexsalze mit Cu, Co, Ni, Pb, Mg, Pr Nd, La, Th, Y und Er. Diese auffallende Wrkg. der Seitenkette glaubte der Vf zunächst auf das Schwefelatom zurückführen zu müssen. Diese Annahme trifft aber nicht zu. Zwar zeigt das *o-Methoxynitrosophenylhydroxylamin*, in welchem a Stelle des Toluolsulfurylrestes der Wasserstoff der Hydroxylgruppe methyliert ist in der Fähigkeit, innere Komplexsalze zu bilden, nur eine geringe Verschiedenhei von der Stammsubstanz, dem Nitrosophenylhydroxylamin, andererseits liefert abe das der Methoxyverb. entsprechende Oxyderivat wieder mit fast allen Metalle typische innere Komplexsalze. Als Träger dieser Eigenschaft ist der Sauerstoff de Hydroxylgruppe mit seinen Restaffinitäten anzusehen. In der Methoxypruppe kan der beladene Sauerstoff nur noch wenig Affinitäten abgeben, wodurch die gering Wirksamkeit der Methoxylgruppe seine Erklärung fände. Dagegen kommen i Toluolsulfosäureester zwei doppelt verbundene Sauerstoffe in Betracht, die erhebl liche Mengen Restaffinitäten zur Verfügung stellen können.



Um diese Erklärung zu stützen, werden das *p-Toluolsulfuryl-m-aminonitros phenylhydroxylamin* (II.) und das *p-Toluolsulfuryl-N-methyl-m-aminonitrosopheny hydroxylamin* (III.) dargestellt, in welchen sich die Toluolsulfogruppe in der m-Stellun und außerdem in einer Aminogruppe befindet. Trotzdem geben diese Verbb. m fast allen Metallen innere Komplexsalze, die denjenigen des o- oder p-Toluolsulf säure-[o-(nitrosohydroxylamino)-phenyl]-esters außerordentlich gleichen. Wird jedoc im p-Toluolsulfuryl-N-methyl-m-aminonitrosophenylhydroxylamin der Toluolsulfury rest durch Methyl ersetzt, so daß das *m-Dimethylaminonitrosophenylhydroxylam* (IV.) entsteht, so sind die hieraus gebildeten inneren Komplexsalze von einige früher beschriebenen verschieden. Während z. B. die Cu-Salze aller bisher e wähnten Nitrosoarylhydroxylamine grau oder graublau gefärbt sind, ist das *m-D methylaminonitrosophenylhydroxylaminkupfer* zeisiggrün gefärbt. Auch diese Ver gibt mit fast allen Metallen innere Komplexsalze; als Träger dieser Eigenscha kann nur das Stickstoffatom mit seinen Restaffinitäten angesehen werden. In d Seitenketten NH·SO₂·C₆H₄·CH₃ u. N(CH₃)·SO₂·C₆H₄·CH₃ ist der Stickstoff schw beladen und wird wenig freie Affinitäten mehr besitzen, außerdem macht sich ab in den Komplexsalzen mit diesen Seitengruppen wieder der doppelt gebunde Sauerstoff bemerkbar. Dieser findet sich auch in dem o-Aldehydonitrosopheny hydroxylamin, das nur mit Cu, Fe, Ni und Pb innere Komplexsalze gibt. Au hier ist das Cu-Salz graublau gefärbt. Durch den Eintritt von Substituenten den Benzolkern wird auch das Molekülbindungsvermögen der inneren Komple salze beeinflußt. Fast alle Komplexsalze haben noch Restaffinitäten zur Verfügun mittels welcher sie neue Moleküle (Säuren, Basen, Neutralsalze oder auch Ga binden können. — Der Vf. bespricht die eigentümliche physiologische Wrkg. d 1- und 1,8-Oxyanthranole, sowie die des Salvarsans, die mit der Fähigkeit, inne Komplexsalze zu bilden, in Beziehung stehen dürfte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4 172—80. 8/1. 1916. [1/12. 1915.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Oskar Baudisch, H. Gurewitsch und S. Rothschild, *Über innere Metallkomplexsalze des p-Toluolsulfosäure-[o-(nitrosohydroxylamino)-phenyl]-esters. II. Mitteilung über Nitrosoarylhydroxylamine.* (Vgl. das vorhergehende Ref.) Als Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Salze dient das von BAUDISCH und KARZEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1164; C. **1912**. I. 1892) beschriebene *Ammoniumsalz des p-Toluolsulfosäure-[o-(nitrosohydroxylamino)-phenyl]-esters.* Das Salz ist in reinstem, destilliertem W. sll.; enthält das W. auch nur Spuren anorganischer Salze, so trübt sich die Lsg. Die unten beschriebenen Metallsalze sind nach nebenstehender Formel zusammengesetzt und zeigen mit Ausnahme des Cu-Salzes eine auffallende leichte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. — $Co \cdot C_{26}H_{22}O_{10}N_4S_2$. Aus dem NH_4-Salz in W.



mittels Kobaltnitrat. Schwachrosa gefärbtes Krystallpulver aus Chlf. + Lg.; ll. in Chlf. mit schwach gelbroter Farbe; die Lsg. färbt sich beim Einleiten von HCl blaugrün unter Abscheidung eines Nd.; Stickoxydgas verändert die Lsg. zunächst nicht, bei längerem Stehen erfolgt Trübung. Die Bzl.-Lsg. gleicht in der Farbe der Chlf.-Lsg. und wird durch HCl-Gas unter Abscheidung eines weißen Nd. entfärbt. Das Salz ist in Toluol in der Kälte wl., gibt bei schwachem Erwärmen eine blutrote Lsg., deren Farbe beim Erhitzen in Grün umschlägt. Bei weiterem Erhitzen tritt Zers. ein. Das Salz ist in Aceton ll. mit schwach gelber Farbe, die beim Einleiten von Stickoxyd oder HCl in Grün umschlägt. Die rötlichgelbe Lsg. in Essigester färbt sich mit HCl-Gas erst blau, dann grün. H_2S erzeugt in der Acetonlsg. einen schwarzen Nd. Das Salz löst sich in NH_3 mit schwach gelber, in Pyridin mit tiefroter Farbe, ist in verd. HCl wl., leichter beim Erwärmen mit blaugrüner Farbe, die sich mit steigender Temp. vertieft. Bei anhaltendem Erhitzen erfolgt Zers. Das Salz ist in A. wl., in Ä. swl. — $Ni \cdot C_{26}H_{22}O_{10}N_4S_2$. Grüne Krystalle aus Chlf. + Lg. In Bzl. ll. mit schwach grüner Farbe; beim Erwärmen der Lsg. tritt Gelbfärbung ein, die beim Erkalten verschwindet; die Lsg. gibt mit HCl-Gas einen Nd. In k. Toluol mit grüner Farbe l. In Xylol in der Kälte swl., in der Wärme ll. mit grüngelber Farbe, die in der Hitze olivgrün wird; die Lsg. scheidet beim Erkalten einen rötlichbraunen Nd. aus. In Aceton sll. mit grüner Farbe; die Lsg. gibt mit HCl-Gas, sowie mit KNO_2 weiße Fällungen. In Essigester sll. mit grüner Farbe; die Lsg. gibt mit HCl-Gas eine weiße Fällung, wird durch Stickoxydgas entfärbt und liefert mit H_2S einen schwarzen Nd. In NH_3 farblos l.; ll. in Pyridin; in A. fast ohne Färbung l. Verhält sich gegen verd. HCl wie das Co-Salz. Heiße NaOH fällt Nickelhydroxyd. — $Fe \cdot C_{39}H_{33}O_{15}N_6S_3$. Gelbe Krystalle aus Bzl. + Lg. In Chlf. mit tiefroter Farbe l.; die Lsg. trübt sich beim Einleiten von Stickoxydgas ein wenig, die Trübung nimmt beim Stehen unter Entfärbung und Ausscheidung eines Nd. ab. In Bzl. mit rotgelber Farbe l., die beim Einleiten von HCl verschwindet. In Aceton sll. mit roter Farbe, die beim Einleiten von Stickoxyd aufhellt; die Acetonlsg. wird durch HCl-Gas unter Erwärmung entfärbt, beim Abkühlen nimmt die Lsg. wieder die rote Farbe an. In Essigester sll. mit roter Farbe, die durch HCl-Gas zunächst vollkommen entfärbt, bei längerem Stehen jedoch gelb wird. Beim Einleiten von Stickoxydgas färbt sich die Essigesterlsg. hellgelb. — $Cr \cdot C_{39}H_{33}O_{15}N_6S_3$. Graue Krystalle aus Bzl. + Lg. — $UO_2 \cdot C_{26}H_{22}O_{10}N_4S_2$. Gelbe Krystalle aus Chlf. + Lg.; wl. in Toluol; l. in Chlf., Bzl., Aceton, Essigester mit gelber Farbe; die Lsgg. werden durch HCl entfärbt, beim Stehen jedoch allmählich wieder gelb. — $Pb \cdot C_{26}H_{22}C_{10}N_4S_2$. Weiße Krystalle aus Chlf. + Lg.; Nadeln aus Bzl. oder A.; wl. in Ä., zll. in A., l. in Chlf. und Bzl., sll. in Aceton und Essigester. — $Bi \cdot C_{39}H_{33}O_{15}N_6S_3$. Schwach gelbes Krystallpulver aus Bzl. + Lg.; sll. in Aceton u. Essigester; ll. in Bzl. mit tiefgelber, in A. mit grüner Farbe; wl. in Ä. mit schwach gelber Farbe. — Hg·

$C_{26}H_{22}O_{10}N_4S_2$. Weiße Krystalle aus Chlf. + Lg., färbt sich nach einigen Tage gelb u. dann gelbgrün; wl. in Bzl., A. u. mit grüner Farbe in Ä., zl. in Chlf. mi gelber Farbe, l. in Aceton mit grüner Farbe. Das aus der Bzl.-Lsg. durch Lg gefällte Salz ist nach der Fällung in Bzl. ll. Die Acetonlsg. gibt mit SO_2 eine grauen Nd. — $Ce/4 \cdot C_{13}H_{11}O_5N_2S$. Gelbes Krystallpulver aus Bzl. + Lg., ll. i Bzl. mit tiefroter Farbe und in Chlf., wl. in Ä., unl. in A., Lg., W. — $La/3$ $C_{13}H_{11}O_5N_2S$. Weißes Pulver aus Chlf. + Lg. oder Nadeln aus Essigester + Lg ll. in Bzl., Chlf., Aceton, Essigester, swl. in Ä. und w. A., unl. in Lg. und W. – $Th/4 \cdot C_{13}H_{11}O_5N_2S$. Krystallpulver aus Chlf. + Lg. oder Bzl. + Lg., unl. in Lg und W., sonst ll. — $Al/3 \cdot C_{13}H_{11}O_5N_2S$. Krystallpulver aus Bzl. + Lg.; ll. i Chlf., Aceton, Essigester, Bzl., unl. in k. Methylalkohol, Lg. und W. — $Cd/2$ $C_{13}H_{11}O_5N_2S$. Krystallpulver aus Essigester + Lg., ll. in Bzl., Chlf., Essigeste Aceton, swl. in A. und Ä, unl. in W. und Lg. — $Cu/2 \cdot C_{13}H_{11}O_5N_2S$. Graublaue Krystallpulver aus Chlf. + Lg., spurenweise l. in h. Bzl., swl. in w. Essigeste wl. in w. Chlf. und w. Aceton mit blauer Farbe, unl. in W. und Lg. (Ber. Dtsch Chem. Ges. **49**. 180—90. 8/1. 1916. [1/12. 1915].) SCHMIDT.

Oskar Baudisch, A. E. Pistor und **B. Silberblatt**, *Über innere Metall komplexsalze. III. Mitteilung über Nitrosoarylhydroxylamine.* (Vgl. die beide vorhergehenden Reff.) Es werden die Darstellungsmethoden und Eigenschafte des o-Toluolsulfosäure-(o-[nitrosohydroxylamino]-phenyl)-esters, des p-Toluolsulfury m-aminonitrosophenylhydroxylamins und des p-Toluolsulfuryl-N-methyl-m-amin nitrosophenylhydroxylamins beschrieben. — *o-Toluolsulfosäure-o-nitrophenylester.* Au o-Nitrophenol, o-Toluolsulfosäurechlorid und alkoh. Na-Äthylat auf dem Wasse bade. Blättchen aus A., F. 131—134°. — *o-Toluolsulfosäure-(o-hydroxylaminophenyl ester*, $C_6H_4(NH \cdot OH) \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Bei der Reduktion des Nitrophenyleste in alkoh. Suspension mittels NH_3 und H_2S. Krystalle aus Essigester + Lg. ode Bzl. + Lg., Prismen aus CS_2 oder CCl_4, F. 61°; sll. in A., Ä., Bzl., Essigeste unl. in Lg. — *o-Toluolsulfosäure-(o-[nitrosohydroxylamino]-phenyl)-ester*, $C_6H_4[N(NO)$ $OH] \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *Ammoniumsalz.* Aus dem Hydroxylamin in absol. Ä. mittel Amylnitrit in Ggw. von Ammoniakgas. Nadeln aus A. + Ä., F. 118—122° (Zers. ll. in W. mit schwach gelber Farbe, sll. in A. mit gelber Farbe; zers. sich an de Luft. — *Cu-Salz.* Graublaue Flocken, ist, ebenso wie die folgenden Salze, in W unl. und in fast allen organischen Lösungsmitteln ll. — *Pb-Salz.* Weiße Nadel aus Bzl. — *Co-Salz.* Rötlichweiße Krystalle aus Essigester + Lg., l. in h. absol. A mit grüner Farbe, sll. in Bzl., Essigester, Chlf. — *Ni-Salz.* Grünlichweiße Krystall aus Essigester + PAe., sll. in Chlf., wl. in Bzl., unl. in CCl_4, CS_2 und Ä. — *Ni Salz.* Hellblaue Flocken; läßt sich aus h. Bzl. umkrystallisieren, sll. in Chlf Essigester, l. in der Wärme in Bzl., Toluol, Amylacetat. — *La-Salz.* Weiß Krystalle aus Methylalkohol + Lg., l. in Methylalkohol, Essigester, Aceton, in de Wärme in A., Xylol und Amylacetat. — *Pr-Salz.* Krystalle aus Bzl. — *Er-Sal* Weiß; wird durch Umfällen aus Chlf. und Lg. rein erhalten. — *Y-Salz.* Weiß Flocken; wird aus Bzl. mit Lg. umgefällt. — *Th-Salz.* Weiße Flocken; wird au Bzl. mit Lg. umgefällt. — *Mg-Salz.* Weiß; wird aus Chlf. durch Lg. umgefäll färbt sich an der Luft gelb.

p-Toluolsulfuryl-m-nitranilin. Aus m-Nitranilin in W. mittels p-Toluolsulfo chlorid und Na-Acetat auf dem Wasserbade. Krystalle aus 50%ig. Essigsäur Nadeln aus A. + W., F. 139°; ll. in A., Ä., Chlf. und in Alkalien. — *p-Toluo sulfuryl-m-aminophenylhydroxylamin*, $C_6H_4(NH \cdot OH) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Bei de Reduktion des p-Toluolsulfuryl-m-nitranilins in A. mittels H_2S in Ggw. von NH Blättchen, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *p-Toluolsulfuryl-m aminonitrosophenylhydroxylamin*, $C_6H_4[N(NO) \cdot OH] \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Bei de

Einw. von Amylnitrit auf das Hydroxylamin in Chlf. in Ggw. von NH_3 entsteht das Ammoniumsalz, das in wss. Lsg. mit Metaphosphorsäure das freie Nitrosohydroxylamin liefert. Fast weiße Schuppen aus Ä., F. 109—111°, unl. in W., sonst meist ll., färbt sich an der Luft braun. — *Ammoniumsalz.* Krystalle aus absol. A. + absol. Ä., ll. in W. und A., unl. in Ä. — *Fe-Salz.* Rotbraune Flocken, die aus Essigester durch PAe. umgefällt werden. — *Cu-Salz.* Hellblau; unl. in W., l. in w. A. und Methylalkohol, kann aus diesen Lsgg. durch PAe. gefällt werden. — *Co-Salz.* Hellrosa Flocken; wird aus Essigester mit PAe. umgefällt, in den meisten organischen Lösungsmitteln ll. — *Ni-Salz.* Hellgrüne Flocken; wird aus Essigester mit PAe. umgefällt; unl. in W., l. in fast allen organischen Lösungsmitteln.

p-Toluolsulfuryl-N-methylnitranilin. Aus dem Toluolsulfurylnitranilin in 20%ig. NaOH mittels Dimethylsulfat. Nadeln aus A., F. 111°. — *p-Toluolsulfuryl-N-methyl-m-aminophenylhydroxylamin,* $C_6H_4 \cdot (NH \cdot OH) \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus dem Toluolsulfuryl-N-methylnitranilin durch Reduktion mit H_2S und NH_3. Nadeln aus Bzl., F. 119°. — *p-Toluolsulfuryl-N-methyl-m-aminonitrosophenylhydroxylamin,* $C_6H_4[N(NO) \cdot OH] \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *Ammoniumsalz.* Aus dem Hydroxylamin in absol. Ä. mittels Amylnitrit in Ggw. von NH_3. Weiße Krystalle aus A. + absol. Ä., zers. sich bei 134—148°; unl. in Aceton und Chlf. — *Pb-Salz.* Weiße Flocken; wird aus Essigester mit Lg. umgefällt; wl. in Bzl., ll. in Chlf. — *Ni-Salz.* Grünlichweiße Krystalle aus Bzl., zers. sich bei 135°. — *Co-Salz.* Krystallpulver aus Chlf. + Lg.; sll. in Chlf. mit grünschillernder Farbe; ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. — *Cr-Salz.* Hellgelb; wird aus Essigester mit PAe. umgefällt; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. — *Y-Salz.* Weiß; wird aus Essigester mit PAe. umgefällt; in der Wärme in fast allen organischen Lösungsmitteln ll. — *Al-Salz.* Weiß; wird aus Essigester mit PAe. umgefällt; meist ll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 191—202. 8/1. 1916. [1/12. 1915].)

SCHMIDT.

Oskar Baudisch und **Hermann Rom**, *Über innere Metallkomplexsalze. Über Nitrosoarylhydroxylamine. IV.* (Vgl. die drei vorhergehenden Reff.) Das *m-Diäthylaminophenylhydroxylamin,* $C_6H_4(NH \cdot OH) \cdot N(CH_3)_2$, wird erhalten, wenn man m-Nitrodimethylanilin in A. mittels H_2S u. NH_3 unter Eiskühlung reduziert. Gelbliche M. aus absol. Ä. + PAe., F. 107—108°, ll. in A., Aceton, Chlf., zl. in Bzl., wl. in Lg. und PAe.; färbt sich allmählich dunkler; reduziert FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte. — *m-Dimethylaminonitrosophenylhydroxylamin,* $C_6H_4[N(NO) \cdot OH] \cdot N(CH_3)_2$. *Ammoniumsalz,* $C_8H_{14}O_2N_4$. Bei der Einw. von Amylnitrit auf eine äth., mit NH_3 gesättigte Lsg. von Dimethylaminophenylhydroxylamin unter Kühlung. Silberglänzende Nadeln, sll. in W., ll. in h. W., bräunt sich nach 1—2 Stdn. und wird dann in W. unl. Löst man in h. A. und läßt die Lsg. verdunsten, so scheiden sich rotviolette, nadelförmige Krystalle von eigentümlichem Geruch aus, die in W. unl., aber in HCl mit roter Farbe l. sind. Sie verpuffen, ebenso wie das silberglänzende NH_4-Salz, in HCl-Lsg. mit $FeCl_3$ eine intensive Rotfärbung. — $Cu/2 \cdot C_8H_{10}O_2N_3$. Zeisiggrüner Nd.; ll. in h. Chlf. und Bzl., wl. in h. A., unl. in Ä., Aceton und W., l. in S. mit dunkelroter Farbe. — $Ni/3 \cdot C_8H_{10}O_2N_3$. Hellbraun; färbt sich beim Umkrystallisieren aus Chlf. + Lg. oder PAe. braunschwarz mit violettem Schimmer; wl. in Aceton, l. in Bzl., sll. in Chlf., ll. in Ä. mit roter Farbe. — $Ni/2 \cdot C_8H_{10}O_2N_3$. Hellgrüne Krystalle aus Chlf., F. 151°; ll. in Methylalkohol mit gelber Farbe, in der Wärme in Bzl., Chlf., CS_2, in warmem Nitrobenzol mit roter Farbe, unl. in PAe. Die anfangs farblose Lsg. in verdünnter HCl färbt sich allmählich dunkelrot. Die farblose Lösung in verd. HNO_3 färbt sich allmählich rot unter Ausscheidung eines gelbgrünen Körpers. Löst sich in konz. HNO_3 mit dunkelroter, in verd. H_2SO_4 mit gelbroter u. in konz.

H_2SO_4 mit tiefroter Farbe. — *Th-Salz.* Hellgelber Nd., aus Chlf. + Bzl. mitte PAe. gefällt; wl. in h. Bzl., l. in Chlf. und h. A.; färbt sich an der Luft brau — $Co/2 \cdot C_8H_{10}O_2N_3$. Fleischroter Nd., wird aus Chlf. mit PAe. oder Lg. umgefäl zers. sich bei etwa 110°; wl. in Ä., ll. in Methylalkohol mit roter Farbe, in d Wärme in Bzl. mit roter Farbe, sowie in Chlf. und CS_2; l. in w. Nitrobenzol u roter Farbe. Die farblose Lsg. in verd. HCl färbt sich allmählich gelb, und d farblose Lsg. in verd. HNO_3 allmählich stark rot unter Ausscheidung eines grün Körpers. Löst sich in verd. H_2SO_4 mit roter u. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Far — $Pr/3 \cdot C_8H_{10}O_2N_3$. Amorph, gelb, zers. sich bei 145°; ll. in Aceton u. Chlf. u gelber Farbe, l. in Pyridin und HCl. — $Nd/3 \cdot C_8H_{10}O_2N_3$. Gelbgrün, wird a Chlf. mit PAe. umgefällt; l. in Chlf., Aceton, Pyridin und mit roter Farbe in H — $La/3 \cdot C_8H_{10}O_2N_3$. Hellgelber Nd., wird aus Chlf. + Aceton mit hochsd. PA umgefällt; ll. in Pyridin, l. in HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 203—10. 8/1. 191 [9/12. 1915.].) SCHMIDT.

A. Hantzsch, *Zur Chromoisomerie der Phenolaldehydsalze.* Berichtigungen z den Angaben von PAULY (S. 13). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 234—36. 8/1. 191 [6/12. 1915.].) SCHÖNFELD.

L. Vanino und F. Herzer, *Das Benzoperoxyd. (Eine Monographie mit ei nen experimentellen Versuchen.).* Eine Nachprüfung der verschiedenen Darstellun weisen auf ihre Ausbeuten ergab nur geringe Abweichungen von den angegeben Zahlen. Nur bei Anwendung des technischen Benzoylchlorids zeigten sich zie liche Unterschiede in den Methoden selbst. So ergab z. B. die Methode v v. PECHMANN und VANINO beim reinen Benzoylchlorid nahezu 85%, beim tec nischen dagegen 74,4%. Auch mit Natriumperborat läßt sich Benzoperoxyd da stellen, doch betrug die Ausbeute nur 30%. — Eigenschaften des Benz peroxyds. F. 104—105°. Konz. HCl wirkt selbst im Rohr bei 200° nicht a Benzoperoxyd ein. Dagegen reagiert letzteres mit HBr und besonders leicht m HJ; beschleunigt werden diese Rkk. durch vorheriges Lösen des Benzoperoxy in A. oder Aceton. Verd. HNO_3 zeigt auch bei mäßigem Erwärmen keine Ein auf das Benzoperoxyd, während bei höherer Temp. Verflüssigung der Substanz Explosion eintritt. Konz. rauchende HNO_3 bildet dagegen leicht m-Nitrobenzo peroxyd (s. u.). Verd. sd. $KMnO_4$-Lsg. wird durch Benzoperoxyd nur sehr langsa reduziert. Leichter geht die Rk. vor sich, wenn man das Benzoperoxyd in mäß konz. H_2SO_4 löst und nach Zugabe einiger Tropfen $KMnO_4$-Lsg. schwach erwärm vielleicht beruht die Entfärbung in diesem Falle auf der Ggw. von freiem H_2 Gegen HNO_2 ist das Benzoperoxyd in der Kälte beständig.

Verhalten gegen Reduktionsmittel. SO_2 u. unterphosphorige S. ließ auch bei längerer Einw. das Benzoperoxyd in der Kälte wie in der Wärme unve ändert. Geringe Reduktionswrkgg. zeigen Na-Amalgam und Zinkstaub und H Leichter erfolgt die Reduktion zu Benzoesäure, wenn man mit Zinkstaub und E kocht, sehr leicht, wenn man in alkoh. Lsg. mit $SnCl_2$ erwärmt. Kochen mit w Chloralhydratlsg. bewirkt offenbar zunächst B. von Trichloressigsäure und Benzo säure, worauf erstere weiter in Chlf. und CO_2 zerlegt wird. Bei mäßigem E wärmen des Benzoperoxyds mit Glycerin ist deutlich Aldehydgeruch wahrnehmb bei stärkerem Erhitzen erfolgt eine explosionsartige Rk. Hydroxylamin wird v Benzoperoxyd zu N oxydiert, ebenso tritt N-Entw. bei der Einw. von alkoh. N auf Benzoperoxyd ein. Gegen Ameisen-, Oxal- und Citronensäure ist das Benz peroxyd beständig, dagegen wird letzteres durch Alkalien, besonders durch alk Laugen glatt in Benzoesäure und O zerlegt.

Benzoperoxyd als S verdrängendes Mittel. Wie der Thioharnst

erden auch *o-* und *p-Tolyl-* und *Diphenylsulfoharnstoff* durch Benzoperoxyd in koh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. im Laufe einiger Tage entschwefelt. *Natriumiosulfat* wird in wss. Lsg. durch Benzoperoxyd nicht angegriffen, dagegen tritt ichliche Abscheidung von S ein, wenn das Salz in seinem Krystallwasser gehmolzen und mit Benzoperoxyd versetzt wird.

Über die Nitrierung des Benzoperoxyds. Zur Darst. des *m-Nitrobenzoroxyds* trägt man 10 g Benzoperoxyd in kleinen Mengen in 150 ccm rauchende NO_3 ein, nach jedem Zusatz wartend, bis alles in Lsg. gegangen ist, gießt in .. 1 l Eiswasser, entfernt die vorhandene Benzoesäure u. Nitrobenzoesäure durch . W. u. krystallisiert das Nitrobenzoperoxyd aus Essigester um. Ausbeute 50%. ädelchen, F. 139—140° unter Zers. Die von VANINO u. UHLFELDER angegebene rbeitsweise liefert Ausbeuten bis zu 65%, erfordert aber gute Kühlung, besonders Beginn der Rk.

Analytisches über das Benzoperoxyd. Zur quantitativen Best. des nzoperoxyds auf jodometrischem Wege löst man 0,2—0,3 g der Verb. in 10 bis ccm A. auf dem Wasserbade, setzt überschüssiges KJ (in Form von $^1/_2$-n. Lsg.) zu, erhitzt noch 4 Min. auf dem Wasserbade, läßt erkalten und titriert nach Stde. das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Auch das etwas umständlichere rf. W. VAN DER HAARS gibt einwandfreie Resultate, welche freilich weniger nau als nach der jodometrischen Methode ausfallen. — Es folgen Literaturanben über die Verwendung des Benzoperoxyds in technischer, physiologischer u. dizinischer Beziehung. (Arch. der Pharm. **253**. 426—40. 11/12. [17/9.] 1915.) DÜSTERBEHN.

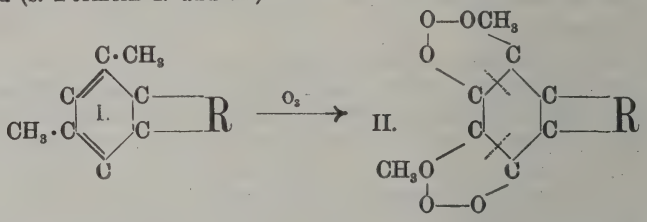
David Henry Peacock, *Drehungsvermögen und Brechung.* Teil II. *Drehung, echung und molekulares Lösungsvolumen von Campher, Bromcampher und Weinreäthylester in mehreren Lösungsmitteln.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London **105**. 32; C. **1915**. I. 482.) Die weitere Unters. der Beziehung zwischen Drehungsmögen und Brechung ergibt, daß die Konstante a von Lösungsmittel und gel. ff abhängt; in fast allen Fällen weichen die verd. Lsgg. von den für stärkere gg. geltenden Beziehungen ab, bis ein Wert von a eintritt, der für ein größeres nzentrationsgebiet gilt, u. der erheblich von den a-Werten der Lösungsbestande verschieden sein kann. — Für $p = 20$ hat *Campher:* $[\alpha]_D^{25} = +51{,}0°$, $a =$,45 in Aceton; $[\alpha]_D^{25} = +52{,}5°$, $a = -0{,}45$ in Essigester; $[\alpha]_D^{25} = +44{,}7°$, = $-0{,}30$ in A.; $[\alpha]_D^{25} = +43{,}7°$, $a = -0{,}68$ in Bzl.; $[\alpha]_D^{25} = +43{,}4°$, $a =$,60 in Chlorbenzol. — *Bromcampher:* $[\alpha]_D^{25} = +144{,}1°$, $a = -0{,}50$ in Aceton; $_D^{25} = +142{,}8°$, $a = -0{,}47$ in Essigester; $[\alpha]_D^{25} = +138{,}6°$, $a = -0{,}48$ in A.; $^{25} = +125{,}0°$, $a = -0{,}97$ in Bzl. — Für *Weinsäureäthylester*, der in Butylhol und Isobutylalkohol ein Minimum der Drehung hat, gilt die Beziehung schen Drehung und Brechung in Übereinstimmung mit der Theorie nicht; $^{25} = +8{,}47°$ ($p = 5{,}3231$), $= +6{,}86°$ ($p = 59{,}440$), $= +7{,}07°$ ($p = 80{,}990$) Butylalkohol. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1547—67. Nov. [2/10.] 1915. eer. Ayrshire. NOBELS Explos. Factory. Unters.-Abt.) FRANZ.

W. Fahrion, *Über die Autoxydation des Kolophoniums.* Vf. weist die Hyiese von PAUL (vgl. Seifensieder-Ztg. **42**. 237. 640; C. **1915**. I. 1285; II. 790) die B. von *α-Pininsäure* u. *γ-Pininsäure*, über die B. der *β-Pininsäure* usw. unbegründet zurück. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **22**. 97—98. Nov. 1915.) SCHÖNFELD.

Edwin Roy Watson und **David B. Meek**, *Die Natur der Schwingungen, die Farbe von Farbstoffen hervorrufen.* Die Breite und Unbestimmtheit der Abtionsbänder von Farbstoffen läßt vermuten, daß sie eine Folge erzwungener

Schwingungen sind. Nimmt man nun an, daß in Farbstoffen die Schwingung durch Ketten von abwechselnden einfachen u. doppelten Bindungen (Journ. Che Soc. London **105**. 759; C. **1914**. I. 1860) gehen, so müßte in ähnlichen Molek die die Farbe hervorrufende Hauptschwingung eine der Länge der Kette prop tionale Periode haben. Innerhalb der Grenzen, in denen das Maximum der A sorption genau festgestellt werden kann, wird diese Theorie durch das Verhält der Wellenlängen der Maxima von sieben Körperpaaren bestätigt. Diese sir *4,4'-Tetramethyldiaminobenzhydrol* u. *4,4'-Tetramethyldiaminobenzophenon*, 6100/3680 1,65 = 5/3. — *4,4'-Diaminobenzhydrol* u. *4,4'-Diaminobenzophenon*, 5640/3414 = 1,65 5/3. — *Reduziertes Morin* u. *Morin*, 5860/3800 (?) = 1,54 (?). — *Reduziertes Querce* und *Quercetin*, 6100/3690 = 1,65. — *Reduziertes Apigenin* u. *Apigenin*, 5700/3410 1,67. — *Pyronin-G* u. *3,6-Tetramethyldiaminoxanthon*, 5480/3861 = 1/41. — *3-O fluoron* u. *3,6-Dioxyxanthon*, 5040/3810 = 1,32. — Die Absorptionsspektra wurc unter den Bedingungen tiefster Färbung, bei den Basen in verd. HCl, bei c Phenolen in verd. Alkali, untersucht. Die Reduktionsprodd. der Flavone wurc mittels Na-Amalgam und h. alkoh. HCl erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 1 1567—78. Nov. [16/7.] 1915. Dacca. E. Bengal. Indien. Dacca College.) FRANZ

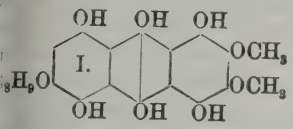
I. J. Rinkes, *Beiträge zur Kenntnis des Bixins.* Vf. hat *Bixin* nach der M thode von HARRIES mit *Ozon* behandelt. Unter den Spaltungsprodd. des *Meth bixins* wurde *Methylglyoxal* gefunden, wodurch die Formel von VAN HASSELT terstützt wird (s. Formeln I. und II.).



Experimentelles. Annattopaste wurde mittels Äthylacetat vom Harz freit. Aus der harzfreien Paste wurde nach VAN HASSELT (Diss. Delft 1910) b nokaliumbixinat und aus letzterem mit Dimethylsulfat *Methylbixin* dargestellt. J rohe Methylbixin wird aus Äthylacetat und A. umkrystallisiert und bei 100° trocknet. Die Ozonisierung des Methylbixins wurde in Chlf.-Lsg. ausgeführt. N 12-stünd. Stehen wurden die Ozonide auf 90° erwärmt. Die destillierten Spaltur prodd. reduzieren FEHLINGsche Lsg. Mit Phenylhydrazin in Essigsäure liefer sie das *Phenylhydrazon des Methylglyoxals.* Der Rückstand lieferte mit p-Ni phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure das Nitrophenylhydrazon des Methylglyox Gleichzeitig hat Acetylierung des Nitrophenylhydrazins stattgefunden unter B. *Acetyl-p-nitrophenylhydrazin*, F. 206°. Mit Semicarbazid wurde aus den Spaltur prodd. Methylglyoxalsemicarbazon gewonnen. (Chemisch Weekblad **12**. 996—1(6/11. 1915. Bolswaard. Chem. Lab. der Reichs-Molkereischule.) SCHÖNFELI

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen standteile.* 13. Mitteilung. (12. Mitt. s. Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 22; C. **1911** 560.) Vf. berichtigt die früher gemachte Angabe (l. c.), daß in mehreren Rocce *dl-Erythrit* vorkomme. Der aus Flechten und anderen Kryptogamen erhalt Zucker ist von dl-Erythrit verschieden. Er kann als *Mesoerythrit* (*i-Erythrit*) c als *Treit* bezeichnet werden. Der Sitz des Erythrits und des Erythrins ist besondere in der Rinde, also in dem sogenannten Pilz der Flechte, während i Gonidien, die sogenannte Alge, u. die Gonidienschicht diese Stoffe nicht enthal

Aspicilia calcarea (L.) Kbr. ergab *Erythrin* (nicht *Erythrinsäure*!) und *Erythrit*. Evernia prunastri L. enthält, auf Birken, Linden, Buchen oder Buntsandstein gewachsen, nur *Atranorin* und *Evernsäure*, dagegen auf Eichen außer diesen Stoffen etwas Usninsäure. — *Evernsäure*. Krystalle aus Aceton, F. 169°. — $C_{17}H_{15}O_7$. Krystallisiert aus h., wss.. konz. Lsg. wasserfrei. — $NaC_{17}H_{15}O_7$ + H_2O. Weiße Nadeln, ll. in h. W. — $Ba(C_{17}H_{15}O_7)_2$. Wetzsteinförmige Krystalle aus W. + A., unl. in k. W. und k. A. — $Ca(C_{17}H_{15}O_7)_2$. Farblose Nadeln aus verd. A. — $Cu(C_{17}H_{15}O_7)_2$. Grünlichweiße mkr. Nadeln, unl. in W. oder verd. A. — $Pb(C_{17}H_{15}O_7)_2$. Weiße Nädelchen. — $AgC_{17}H_{15}O_7$. Mkr. Prismen. — *Diacetylevernsäure*, $C_{17}H_{16}(C_2H_3O)_2O_7$. Weiße Krystalle aus A., F. 144°. Gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ schwach bräunliche Färbung. — *Everninsäure*. Aus Evernsäure beim Kochen mit verd. Kalilauge unter Luftabschluß, F. 163—164° bei langsamem Erhitzen. Bei 158° beginnende Erweichung. — *Acetyleverninsäure*, $C_9H_9(C_2H_3O)O_4$.



II. $C_8H_9O(HO)_2HC_6<\begin{matrix}CH\,OH\\CH_2\end{matrix}>C_6(OH)_3CH_3$

III. $(HO)_3HC_6<\begin{matrix}COH\\|\\COH\end{matrix}>C_6(OH)_3CH_3$

IV. $(HO)_3HC_6<\begin{matrix}CHOH\\CHOH\end{matrix}>C_6(OH)_3CH_3$

V. $C_8H_9O(HO)_2HC_6<\begin{matrix}CHOH\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4(OH)_3(OCH_3)CH_3$

farblose Prismen aus Bzl., F. 111°. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. *Mononitroeverninsäure*, $C_9H_9(NO_2)O_4$. Aus Everninsäure in Eg. mit Salpetersäure bei 30°. Orangerote Nadeln aus W., ll. in A., Ä. u. h. W. Färbt sich über 175° rot, F. 195°; verpufft bei höherer Temp. — *Dinitroeverninsäure*, $C_9H_8(NO_2)_2O_4$ + H_2O. Aus Everninsäure beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure. Goldgelbe Nadeln mit 1 Mol. H_2O, das bei 110° noch nicht entweicht. Bei höherer Temp. entweicht es, aber fast gleichzeitig verpufft die S., F. 87°. — $KC_9H_7(NO_2)_2O_4$. Gelbe Nadeln, sehr explosiv. Evernia furfuracea (L.) ergab *Evernursäure* u. *Physodylsäure*, $C_{26}H_{26}O_8$. (Weiße Nadeln aus Eg., F. 196°.) Die sogenannte *Isidsäure* von Zopf ist mit letztgenannter S. identisch u. daher zu streichen. Parmelia caperata (L.) Ach. enthält, auf Linden oder auf Stein gewachsen, *d-Usninsäure*, *Caprarsäure* u. *Caperatsäure*. Auf Eichen gewachsen, enthält sie außerdem noch *Caperin* und *Caperidin*. Die sogenannte *Physodalsäure* von Zopf ist mit Caprarsäure identisch und daher zu streichen. Solorina crocea (L.) Ach. enthält *Mannit*, *Solorinsäure* u. *Solorsäure*. *Solorinsäure* (I.) hat die Zus. $C_{24}H_{22}O_8 = C_{23}H_{19}(OCH_3)O_7$, und nicht, wie Zopf annimmt, $C_{18}H_{17}O_6$. Gelbe Blättchen aus Eg. oder aus Bzl. + A., F. 202°. *Methylsolorinsäure* hat die Zus. $C_{24}H_{18}(C_2H_3O)_4O_8$, nicht $C_{18}H_{17}(C_2H_3O)_2O_6$. — *Monobenzoylsolorinsäure*, $C_{24}H_{21}(C_7H_5O)O_8$. Aus Solorinsäure und Benzoesäureanhydrid bei 90—100°. Gelbbraune Nadeln aus Eg. + W., F. 153°; ll. in Chlf., wl. in A., in alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelbraunrot; l. in Sodalsg. u. verd. Natronlauge erst beim Erwärmen. Solorinsäure liefert mit Zinkstaub u. h. Eg. *Solorinol*, $C_{24}H_{24}O_7$ (II.). Bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver aus verd. Essigsäure, F. 162°, in Eg. Mit Jodwasserstoffsäure liefert Solorinsäure *Solorol*, $C_{15}H_{14}O_7$ (IV.). Gelbbraune, mkr. Blättchen aus Eg., F. 216°, swl. in Bzl., Bzn., Chlf., sll. in h. A. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ fast schwarz, bei starker Verdünnung bräunlichgrün. *Acetylsolorol* (*Heptaacetylsolorol*?). Gelbbraune Nadeln aus Eg. + W., F. 215°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eg. *Hexaacetylsoloron*, $C_{36}H_6(C_2H_3O)_6O_8$. Gelbbraune Nadeln, F. 197°; ll. in h. A. und Eg. — *Soloron*, $C_{24}H_{12}O_8$ (III.). Aus vorstehender Acetylverb. durch Verseifung mit verd. Kalilauge. Scharlachrote Nadeln, F. 280°, sll. in A. und verd. Essigsäure. — *Hydrosolorinol*,

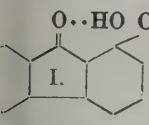
$C_{24}H_{32}O_7$ (V.), findet sich ebenfalls in der genannten Flechte, und zwar hauptsäch lich in den Apothecien. Abgerundete, schwarze, in durchscheinendem Licht bla violette Krystalle aus Ä.; ll. in A., Ä., Chlf. und Aceton. Besitzt keinen F. - *Solorsäure*, $C_{18}H_{18}O_7$. Findet sich in derselben Flechte. Farblose Nadeln aus E + W., F. 205°; ll. in A. Die Lsg. gibt mit Chlorkalk blutrote, mit Eisenchlori rotviolette Färbung; zll. in Ä., wl. in k. Bzl., l. in w. Sodalsg. Liefert beim Koche mit Methylalkohol *Betaorcinolcarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_4$. Farblose Nadeln au A. Verwittert im Exsiccator, F. 143°. Die alkoh. Lsg. gibt mit Chlorkalk blutrot mit $FeCl_3$ braunviolette Färbung.

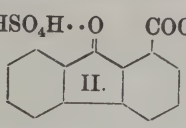
Cladonia macilenta (Ehrh.) Hoffm. enthielt *Coccellsäure*, *Thamnolsäu* eine noch nicht näher untersuchte amorphe S. und *Rhodocladonsäure*. Scharlac rotes, krystallinisches Pulver. Letzteres liefert bei der Reduktion mit Zinkstau u. Eg. *Hydrorhodocladonsäure*, $C_{15}H_{14}O_8$. Bläulichschwarzes, krystallinisches Pulve unl. in Chlf., wl. in k. A. Die violette Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ intensiver violet Hat keinen F. — Cladonia tenuis, Floerke enthielt *d-Usninsäure* und *Fuma protocetrarsäure*. — Aus Cladonia fimbriata (L.) var. cornuto-radiata wur eine S. erhalten, die nicht sicher als *Protocetrarsäure* identifiziert werden konnt — *Fumarprotocetrarsäure* war sicher nicht vorhanden. — Cladonia crispa Ach.) var. gracilescens (Rabenhorst) ergab *Squamatsäure* und eine neue, a *Cladonin* bezeichnete Verb. $C_{30}H_{48}O_5$. Weißes Pulver (mkr. sphärische Aggregat aus Aceton; wl. in sd. Bzl., Chlf. und Ä., zll. in h. A. u. Aceton, unl. in Alkalie Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Konz. H_2SO_4 färbt rotbraun u löst in der Kälte gelb, beim Erwärmen rotbraun, F. 228°. — Cladonia conde sata (Floerke) Zopf enthielt *l-Usninsäure*, eine andere, nicht näher untersuch S. und *Cornicularin*, $C_{23}H_{44}O_5$. Mkr. kugelige Aggregate aus Aceton + W., F. 2 bis 230°. — Pycnothelia papillaria (Dufour) var. molariformis (Hoffm = Cladonia papillaria (Ehrh.) var. molariformis (Hoffm.) ergab neb *Atranorin* u. *Cladonin* eine mit anderen Stoffen verunreinigte *Proto-α-lichesteri säure*. Dieselbe geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *α-Lichesterinsäu* $C_{18}H_{30}O_5$ (F. 124°) und beim Kochen mit Barytwasser in *Lichestronsäure*, $C_{17}H_{32}$ über. Blättchen aus Eg., F. 82°. — Cornicularia aculeata var. stuppea F enthielt *Cornicularin*, $C_{28}H_{44}O_5$. Dasselbe gibt in reinem Zustande mit $FeCl_3$ kei Färbung. Aus Cornicularia aculeata var. acanthella Ach. war früher (l. eine süß schmeckende *Verb.* $C_{12}H_{26}O_{11}$, die jetzt in farblosen Nadeln erhalten wur und sich als *Dimannit* erwies, erhalten worden. — Pertusaria ocellata vari losa Fw. enthielt *Atranorin* u. *Gyrophorsäure*. Für leztere wurde durch Best. d Mol.-Gew. die Formel $C_{32}H_{28}O_{14}$ (nicht $C_{16}H_{14}O_7$) nachgewiesen. Nadeln aus Acet + W., F. 202° unter Zers. — $C_{32}H_{26}O_{14}K_2$. Krystalle, ll. in W. — Danach h die oben beschriebene *Solorsäure* offenbar auch die verdoppelte Formel $C_{36}H_{32}O$ (Journ. f. prakt. Ch. [2] **92**. 425—66. 22/12. [Nov.] 1915. Feuerbach bei Stuttgar

POSNER.

A. Hantzsch, *Über die optische Anomalie der Fluorenon- und Allochrysoketo 1-carbonsäure*. Die Tatsache, daß die *Fluorenon- und Allochrysoketon-1-carbonsäu* rot, die Salze und Ester der beiden SS. aber nur gold- bis orangegelb sind (v GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie **25**. 1175; C. **1907**. II. 905, und STOBB Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3384; **48**. 441; C. **1915**. I. 1170) steht im Widerspru mit den früheren Beobachtungen des Vfs., daß organische SS. und Ester nic wesentlich verschieden absorbieren, und daß die Salze niemals schwächer farb sind, als die freien SS. Die Farbenunterschiede zwischen den beiden SS. u. ihr Estern und Salzen weisen somit auf eine konstitutive Verschiedenheit hin. D unter Mitwirkung von **A. Schwiete** vorgenommenen Verss. zur Darst. isomer Ester, Chloride und Salze (vgl. S. 293) waren hier erfolglos. Da die gelben Lsg

ieser Säuren entsprechend den gelben Lösungen der Benzil-o-carbonsäure sicher etoid und die lactoiden Formen höchstens gelbstichig sein könnten, so können ie dunkelfarbigen festen SS. nicht Oxylactonformeln besitzen, sondern nur konitutiv veränderte Formen der echten Ketonsäuren sein. Die Farbvertiefung dieser ptisch abnormen SS. wird mit einer intramolekularen Rk. zwischen dem benachrten Carbonyl und Carboxyl zusammenhängen. Da aber eine Isomerisation zum xylactonkomplex infolge der Dunkelfarbigkeit ausgeschlossen ist, so bleibt für die *luorenon-1-carbonsäure* nur noch die Formel I. eines inneren Oxoniumsalzes. Analogie mit Fluorenonnitrat (Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 161; C. **1910**. 743) wird das Oxoniumsalz durch Lösungsmittel aufgespalten, das deshalb in rd. A. die gelbe Farbe und Absorption echter Ketoester zeigt. Mit dieser Annahme erklärt sich auch, warum die isomere Fluorenon-4-carbonsäure optisch normal, also gelb ist; B. eines Oxoniumzes kann hier nicht stattfinden. Die Farbe und Absorption der beiden dunkelbigen SS. wird von der Natur des Lösungsmittels abnorm stark beeinflußt. Die rbe und Absorption sind in indifferenten Mitteln, wie A., normal und fast idench mit der der zugehörigen gelben Ketone und Ketoester; mit Zunahme der ıren Natur der Medien nimmt aber die Farbe zu und nähert sich der Farbe der ten SS. Beide SS. werden durch A. oder Chlf. gelb gel., von Essigsäure wer- beide mit dunklerer Farbe aufgenommen, und in Trichloressigsäure wird die ıorenoncarbonsäure zinnoberrot und die Allochrysoketoncarbonsäure bordeauxrot . Entsprechend wird auch die *Absorption* verändert. Die festen dunkelfarbigen ɔniumsalze werden also durch indifferente Lösungsmittel zu den echten offenen tonsäuren aufgespalten, aber mit zunehmender Acidität der Medien werden sie zunehmender Konz. als Oxoniumsalze gel. — Beide SS. erleiden durch konz. SO_4 eine Farbvertiefung. Fluorenoncarbonsäure färbt sich mit H_2SO_4 tief borıxrot, Allochrysoketoncarbonsäure braunviolett, worauf beide SS. mit derselben be in Lsg. gehen. Dabei wird auch die Absorptionskurve (s. im Original) zwar schoben, aber nicht wesentlich gegenüber der der Eg.-Lsg. verändert. Vf. mt an, daß in diesen Lsgg. ein Dioxoniumsulfat der Formel II. vorliegt. h *Benzoesäure* absorbiert in konz. H_2SO_4 viel stärker, als in anderen Lösungseln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 226—32. 8/1. 1916. [6/12. 1915.].) Schönf.





Physiologische Chemie.

Fritz Schanz, *Zum Farbensinn der Bienen.* Erwiderung auf die Ausführungen Stellwaag (S. 254). (Münch. med. Wchschr. **63**. 11. 4/1. Dresden.) Borinski.

Hugo Mastbaum, *Über Kohlenwasserstoffe in Fischleberölen.* Eine Probe Fischröl des Handels enthielt nach Verss. des Vf. beträchtliche Mengen (ca. 83%) rseifbarer Öle. Dies veranlaßte den Vf., die Leber der in Betracht kommenden he (Barroso, dessen jugendliche Exemplare Qualme genannt werden, u. Carocho, en Weibchen Paitona heißt) direkt zu untersuchen. Das vom Vf. daraus herllte Öl war ziemlich dünnflüssig, fast wasserhell, besaß einen nur sehr wenig igen, aber eigentümlich aromatischen, etwa an Harzessenz erinnernden Geruch. *m Barroso*, $D.^{15}_{15}$ 0,8637, VZ. 15,4, SZ. (als Ölsäure berechnet) 0,097; *Öl vom Carocho* 0,8711, VZ. 36,7, SZ. 0,165. Danach liefern die Lebern mancher Fische ein enthaltend 80—90% unverseifbares Öl von der Beschaffenheit der Mineralöle.

Hierin liegt eine starke Stütze für die *Theorie der Erdölentstehung* aus Fischrest. Das aus dem Öl des Carocho abgeschiedene unverseifbare Öl fing bei 205° zu sieden an; bis 330° gingen 70% Destillate über, die anfangs wasserhell waren, zunehmend gelblicher wurden; der Rückstand im Kolben erstarrte zu einer dunklen, paraffinartigen M. (Chem.-Ztg. **39**. 889. 20/11. 1915. Lissabon.) GROSCHUFF.

S. Edlbacher, *Das Vorkommen der Arginase im tierischen Organismus und ihr Nachweis mittels der Formoltitration.* Bei Nachprüfung der Arbeiten CLEMENTIS (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. II. 612; C. **1915**. I. 1072) ergab sich folgendes: Die SÖRENSENsche Formoltitration ist ein zuverlässiges Mittel zum Nachweis der Arginase. Die Arginase kommt in keinem anderen Organe als in der Leber vor; sie fehlt in der Leber der Vögel und Reptilien. Im Gegensatz zu CLEMENTI konnte die Ggw. von Arginase in den Nieren der Vögel nicht nachgewiesen werden. KOSSEL u. DAKIN (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 184; C. **190**. II. 959) fanden die Arginase mittels ihres gewichtsanalytischen Verf. in Niere, Thymus und Darmschleimhaut. In diesen Organen läßt sich durch Formoltitration Arginase nicht nachweisen. Es ist bei den Verss. gleichgültig, ob die Organe bluthaltig oder blutfrei sind. Es gelang nicht, durch Zusatz von Serum in unwirksamen Organsuspensionen und Preßsäften Arginasewrkg. zu aktivieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 81—87. 19/10. [19/7.] 1915. Physiolog. Inst. in Heidelberg.) PFLÜCKE.

Jacques Loeb und **Mc Keen Cattell**, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die Diffusion von Kalium aus der Zelle und in die Zelle.* Embryohaltige Funduluseier wurden in KCl-Lsgg. gebracht, bis das Herz des Embryos zu schlagen aufhörte; alsdann brachte man die Eier in andere Lsgg. u. beobachtete, ob die Herztätigkeit wieder einsetzte. Auf diese Weise wurde ermittelt, daß durch KCl vergiftete Funduluseier sich nicht erholen, wenn sie in dest. W. oder in eine Lsg. von Saccharose gebracht werden, daß sie sich aber erholen, wenn man sie in eine Salzlsg. einbringt oder in dest. W., welchem eine Spur S. zugesetzt ist. Eier, die mehrere Tage in Lsgg. von Nichtelektrolyten gelegen und sich nicht erholt hatten, erholten sich rasch, wenn sie in Salzlsgg. gebracht wurden. Die relative Wirksamkeit der Salze in bezug auf die Wiederbelebung der Herzen wuchs mit der Konzentration (innerhalb gewisser Grenzen) u. mit der Wertigkeit des Anions. — In gewisser Beziehung ist das Verhalten der Eier gegen K analog ihrem Verhalten gegen Neutralrot. Werden mit Neutralrot gefärbte Funduluseier in dest. W. gebracht, so entfärben sie sich nicht; sie geben aber ihre Farbe ab, wenn dem W. eine Spur S. oder etwas Salz zugesetzt wird. — Mit dest. W. vorbehandelte Funduluseier werden viel langsamer von KCl vergiftet als Eier, die sofort aus Meerwasser in KCl-Lsg. überführt werden. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 41—66. Nov. 1915. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

Jacques Loeb, *Über die Rolle der Elektrolyten bei der Diffusion von Säuren aus das Ei von Fundulus.* In der im vorst. Ref. beschriebenen Weise wurde die Eiw. von Essigsäure auf Fundulusembryonen in Ggw. und in Abwesenheit von Salzen untersucht. Es zeigte sich, daß Salze die toxische Wrkg. von SS. auf den Embryo hemmen, und daß die hemmende Wrkg. eine Funktion sowohl des Anions wie des Kations ist. Sulfocyanate, Acetate, Sulfate u. Tartrate hemmen sehr stark; Chloride, Bromide und Nitrate weniger; Jodide am wenigsten. Zweiwertige Kationen, wie Ca, Sr u. Mg, hemmen stärker als einwertige Kationen. Die antagonistische Wrkg. der Anionen dürfte darauf beruhen, daß sie die Diffusion der S. durch die Membran hindurch verzögern. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 139—44. Nov. 1915. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Jaques Loeb und **Hardolph Wasteneys**, *Die scheinbare Änderung des osmo-schen Drucks des Zellinhalts mit dem osmotischen Druck der umgebenden Lösung.* (gl. Journ. of Biol. Chem. **21**. 223; C. **1915**. II. 752.) Der osmotische Druck des halts der Eier von Fundulus entspricht einer Gefrierpunktserniedrigung von 0,76°. er osmotische Druck befruchteter Funduluseier erwies sich gleich dem unbe-uchteter Eier. Wird das Ei gewaschen oder in Lsgg. verschiedener Konzentra-on gebracht, so variiert der osmotische Druck des aus dem Ei ausgepreßten Saftes it dem der äußeren Umgebung. Die Erklärung dürfte darin liegen, daß die embran aus Fibrillen besteht, und daß ein Teil der äußeren Lsg. den Maschen s äußeren Teils der Membran anhaftet, ohne aber in das Ei einzudringen. (Journ. Biol. Chem. **23**. 157—62. Nov. 1915. Rockefeller Institute.) Henle.

D. Wright Wilson, **Thornton Stearns** und **Madge De G. Thurlow**, *Das ure-Basengleichgewicht im Blut nach Parathyreoidektomie.* (Vergl. Journ. of Biol. em. **21**. 169; C. **1915**. II. 723.) Es wurde die Rk. des Blutes parathyreoidekto-erter Hunde in der Weise untersucht, daß man die Schwankungen des Wertes r Dissoziationskonstanten des Oxyhämoglobins und den alveolären CO_2-Druck bachtete u. die H-Ionenkonzentration des Blutes ermittelte. Die Verss. lehren, ß sich nach Entfernung der Glandulae parathyreoideae ein Zustand von Alka-is entwickeln kann, welche aber durch die sauren Produkte, die bei der der Tetanie verbundenen Muskeltätigkeit gebildet werden, neutralisiert wird. ch Perioden akuter Tetanie kann Acidosis eintreten. Die periodischen Anfälle einen von periodischen Schwankungen im Säure-Basengleichgewicht begleitet sein. Wurden den Tieren während der Tetanie Ca-Salze injiziert, so sank der rt der Dissoziationskonstanten des Oxyhämoglobins u. der alveoläre CO_2-Druck; e Wrkg. ähnlich der, welche durch Säurezufuhr hervorgerufen wird. (Journ. of l. Chem. **23**. 89—121. Nov. 1915. Baltimore. Johns Hopkins University.) Henle.

D. Wright Wilson, **Thornton Stearns** und **J. H. Janney jr.**, *Die Aus-idung von Säuren und Ammoniak nach Parathyreoidektomie.* Es wurden Ge-t-N-, NH_3-, Säuregehalt und H-Ionenkonzentration des Harns parathyreoidekto-rter Hunde bestimmt. Es zeigte sich, daß die Entfernung der Glandulae para-reoideae bei Hunden gewöhnlich eine plötzliche Abnahme der Säure- und NH_3-scheidung und ein Absinken des Verhältnisses Ammoniak-N : Gesamt-N und H-Ionenkonzentration des Harns zur Folge hat. Mit Entw. der Tetanie nimmt Ausscheidung von SS. und NH_3 zu; gleichzeitig steigt die H-Ionenkonzentra-des Harns und der Wert für das Verhältnis Ammoniak-N : Gesamt-N. Die heinungen deuten darauf hin, daß Parathyreoidektomie einen Zustand von alosis zur Folge hat, welcher aber durch die darauf einsetzende Tetanie neu-siert wird. Nach akuter oder chronischer Tetanie kann Acidosis eintreten. rn. of Biol. Chem. **23**. 123—37. Nov. 1915. Baltimore. Johns Hopkins Uni-ity.) Henle.

William Küster, *Über den Chemismus der Bildung des Gallenfarbstoffs aus eisenhaltigen Komponente des Blutfarbstoffs.* Ein Bericht über den gegenwär-n Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete, schließend mit einem Hinweis die noch zu erreichenden Ziele. (Arch. der Pharm. **253**. 457—97. 11/12. 1915. /1. 1916. [14/10. 1915.].) Düsterbehn.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. A. Weithofer, *Beiträge zur Kenntnis fossiler Kohlen.* (Montanistisch Rundschau **7**. 107—10. 16/2. 1915. 133—42. 1/3. 1915. — C. **1914**. II. 587.) Etzol

Ed. Donath, *Die Unterscheidung der Mineralkohlen vom technischen und bergrechtlichen Standpunkte.* Vf. knüpft an die eben angeführte Arbeit Weithofer an und führt aus, daß sowohl Geologen wie Chemiker in großer Zahl zugeben dafür eintreten, daß Steinkohlen und Braunkohlen verschiedene Dinge sind. Wenn sich auch die Braunkohlen nach geologischen Zeiträumen einmal hinsichtlich ihr prozentarischen Zus. den Steinkohlen nähern mögen, so braucht der Techniker bereits jetzt eine geeignete Diagnose zur Unterscheidung von Braun- und Steinkohl weil er ja die beiden wirtschaftlich ganz verschieden verwerten kann. Eine f die Technik hinreichende Unterscheidung der Stein- und Braunkohlen wird in d nächsten Zukunft besonders notwendig und wichtig, da man mehr und mehr da übergehen wird, alle Kohlen Entgasungs- oder Destillationsprozessen zu unt werfen. (Montanistische Rundschau **8**. 1—6. 1/1. 32—37. 16/1. Brünn.) Etzold.

Wallace E. Pratt, *Petroleum und dessen bituminöse Rückstände in Leyte.* der Gegend von Villaba kommt an leicht zugänglichen Stellen fl. Petroleum u der bituminöse Rückstand von solchem vor. Das Petroleum scheint aus dem unt miocänen oder oligocänen Vigoschiefer zu stammen, steigt aber bis in quartäre G steine hinauf, das Bitumen findet sich in einem Tontuff (Canguinsa). Aus de selben Horizont und denselben 2000 m mächtigen Sedimenten wird das Hande petroleum auf Sumatra, Formosa und in Japan gewonnen. Das Petroleum enth Paraffin und reichliche brennende Öle (Analysen im Original). Ein bituminö Kalkstein (Asphalt) dürfte sich zur Straßenpflasterung eignen, das reine Bitum für andere Zwecke Verwendung finden. (The Pilippine Journal of Science **10**. 2 bis 279. Juli 1915. Bureau of Science, Manila.) Etzold.

Ernst Hintz und **Erich Kaiser**, *Zur angeblichen Konstanz der Mineralquell* Auf Grund jahrzehntelanger Prüfung des chemischen Verhaltens von Miner quellen erklären Vff. die Lehre von deren Konstanz für unzulässig. Hauptsächl werden die Mineralquellen durch das Grundwasser beeinflußt, dabei sind tief- u flachgefaßte Quellen zu unterscheiden. Bei den ersteren ist, solange gute Abdi tung vorhanden ist, die Zus. konstant und im allgemeinen gleichmäßig und d um so mehr, aus je größerer Tiefe das Mineralwasser kommt oder je tiefer e Fassung hinabreicht, wenn nicht durch Spalten und Klüfte das Oberwasser sein Druck in die Tiefe ausüben kann. Als Beispiel für tiefgefaßte, vom Grundwas verhältnismäßig unabhängige Mineralwasser werden Zahlen für den Wiesbade Kochbrunnen von 1847 bis 1908 und für den 1861 in einer Tiefe von 89,7 m schlossenen Großen Sprudel zu Neuenahr angeführt. Die flachgefaßten, von d vorstehenden selbstverständlich nicht scharf abgrenzbaren Quellen zeigen je na Art, Güte oder Erhaltung der Fassung mit zunehmendem Grundwasserstand e weder erhöhte Schüttung und erhöhte Konzentration oder erhöhte Schüttung u abnehmende Konzentration. Es handelt sich hier meist um nicht gleichmäßig schlossene Wasseradern, sondern um Summen von mehr oder weniger ergiebig verschieden zusammengesetzten und verschieden beeinflußten Gerinnen. Die U terschiede treten dann am schärfsten hervor, wenn das relative Verhältnis der der Mineralquelle vorhandenen Bestandteile festgestellt wird, indem man einen B standteil als Einheit nimmt und auf ihn die übrigen bezieht. Durch häufige W

derholung erhält man dann Verhältniszahlen für den Wechsel in der Zus. des W., und zwar nicht nur für die ganze Konzentration, sondern auch für das relative Verhältnis der einzelnen Bestandteile. Daß der Barometerstand die Schüttung beeinflußt, ist längst bekannt, weniger bekannt aber ist, daß er unter Umständen auch das Verhältnis der einzelnen gelösten Bestandteile beeinflußt (als Beispiel wird eine graphische Darst. für den Lamscheider Stahlbrunnen gegeben). Die Hauptbeeinflussung der Schüttung geht von dem Grundwasser u. damit in letzter Instanz von dem Meteorwasser aus, u. zwar so, daß die Schwankungen im Grundwasserstand sich eine Zeit später beim Mineralwasser in der Konzentration zeigen. Unterss. von den hier angegebenen Gesichtspunkten aus sind von der größten Bedeutung für die Wertschätzung einer Quelle u. deren therapeutische Verwendung. Der Mediziner muß nicht nur die Beschaffenheit des Mineralwassers kennen, sondern auch über dessen Veränderungen auf dem Laufenden erhalten werden. (Ztschr. f. prakt. Geologie **23**. 122—26. Aug.—Sept. 1915. Wiesbaden-Gießen.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Bud. Wegscheider, *Theorie der acidimetrischen Indicatoren.* Es wird die Theorie des Farbumschlags der Indicatoren unter der Voraussetzung entwickelt, daß undissoziierte Verbb. und gleichkonstituierte Ionen gleichgefärbt sind, und der Farbwechsel auf einer Konstitutionsänderung beruht. Insbesondere werden auch Formeln für den Gehalt der Lsg. an freier S. oder freier Base bei bestimmten Wasserstoffionen- und Indicatorkonzentrationen für den Wasserstoffionengehalt beim Äquivalenzpunkt für starke SS. und Basen und für die Indicatorenkonzentrationen gegeben, die angewendet werden müssen, um genau auf den Äquivalenzpunkt (Punkt, bei dem äquivalente Mengen von S. und Base in der Fl. sind) zu titrieren.

Handelt es sich um einfarbige Indicatoren, so verhalten sich ideale Indicatoren d. h. solche, bei denen die eine Form nur in ionisierter, die andere nur in nichtionisierter Form auftritt) wesentlich anders als nichtideale. Bei idealen Indicatoren wächst die Empfindlichkeit fortwährend mit der Indicatorkonzentration, bei nichtidealen dagegen tritt bei bestimmten Indicatorkonzentrationen ein Maximum der Empfindlichkeit auf. Nichtideale Indicatoren verhalten sich ungünstiger als ideale. Nur bei der Titration auf den Äquivalenzpunkt wird der Vorzug der idealen Indicatoren gering. Für die Berechnung aller Erscheinungen genügt die scheinbare *K.* und die *K.* der farbigen Form; diese beiden Konstanten können immer ermittelt werden. Für die Titration auf den Äquivalenzpunkt eignen sich in alkal. Lsg. gefärbte Indicatorsäuren oder in saurer Lsg. gefärbte Indicatorbasen besser als in saurer Lsg. gefärbte Indicatorsäuren oder in alkal. Lsg. gefärbte Inticatorbasen.

Zweifarbige Indicatoren können sich verschieden verhalten. Behandelt werden typische zweifarbige Indicatoren, d. h. solche, bei denen auf einen bestimmten Farbton (unabhängig von der Farbstärke) titriert werden kann. Ihr Verhalten läßt sich völlig durch die scheinbare *K.* darstellen. Ideale und nichtideale zweifarbige Indicatoren verhalten sich gleich.

Die sämtlichen Gleichgewichtskonstanten eines nichtidealen Indicators (Dissoziationskonstanten der beiden Formen und Umlagerungskonstante) können mittels der üblichen chemischen und optischen Methoden nur bestimmt werden, wenn man Spektralbezirke ausfindig machen kann, in denen nur je eine Form absorbiert. Der Nachweis, daß diese Bedingung erfüllt ist, wird aber bei zweifarbigen Indicatoren schwer zu führen sein. Es ist daher bei nichtidealen einfarbigen Indicatoren neben der scheinbaren *K.* nur die *K.* der farbigen Form, bei zweifarbigen Indicatoren

nur die scheinbare *K.* mittels der üblichen Methoden mit Sicherheit bestimmbar (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 641—80. 23/12. [21/7.] 1915. Wien. I. Chem. Univ.-Lab. Byk.

K. Feist, *Zur Bestimmung von Oxychlorid und freier Salzsäure in Ferrichloridlösungen.* Die Thiosulfatrk. des D. A.-B. wird stets, wenn nicht viel HCl im Überschuß ist, entsprechend der Natur des Eisenchlorids, Oxychlorid und freie HCl anzeigen. Immerhin ist die Rk. rasch ausführbar und hat für den Geübten einen gewissen Wert. Die darauf gegründete quantitative Bestimmungsmethode von Romijn (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **25**. 142; C. **1915**. II. 52) gibt unter Zugrundelegung eines normalen Präparats über den Säuregehalt des Eisenliquors Aufschluß. Es dürfte sich aber empfehlen, nachdem die Eisenchloridlsg. sich sonst als rein erwiesen hat, im Anschluß an die Eisenbest. eine Chlorbest., die eine exakte Beurteilung des Präparats ermöglicht, in das D. A.-B. etwa in folgender Form aufzunehmen: 5 ccm der Mischung (5 g : 100 ccm) werden mit 1 ccm HNO_3, 20 ccm W. und 20 ccm $^1/_{10}$-n. Silberlsg. versetzt, worauf der Überschuß an letzterer durch $^1/_{10}$-n. Rhodanlsg. zurücktitriert wird. Hierzu sollen 6,4—6,9 ccm erforderlich sein. Drei vorschriftsmäßige Eisenchloridlsgg. zeigten die $D.^{15}$ 1,2857, 1,285, 1,286, während das D. A.-B. eine D. von 1,280—1,282 vorschreibt. (Arch. der Pharm. **253**. 451—56. 11/12. [12/10.] 1915.) Düsterbehn.

E. Rupp und **F. Lehmann**, *Über ein neues Verfahren der Jodbestimmung in organischen Präparaten.* Das Verf. besteht darin, die organische Substanz in Ggw. von $AgNO_3$ durch $KMnO_4$ und konz. H_2SO_4 zu zerstören, wobei Cl und Br entweichen, während das J als Silberjodat gebunden wird. Letzteres wird durch Ferrosulfat zu Jodid reduziert u. das überschüssige $AgNO_3$ sodann durch Rhodanammonium zurücktitriert. — In einem Kjeldahlkolben von etwa 500 ccm Rauminhalt werden 20 ccm konz. H_2SO_4 u. 25 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. gemischt. Die Fl. wird so lange erhitzt, bis der Kolben sich mit weißen Schwefelsäuredämpfen anfüllt. Nach dem Erkalten fügt man 2,5 g fein pulverisiertes $KMnO_4$ hinzu u. läßt dann die in einem Glaseimerchen genau abgewogene Substanz in das Oxydationsgemisch hinabgleiten. Tritt beim Umschwenken keine lebhafte Gasentw. ein, so gibt man sofort 5 ccm W. hinzu, anderenfalls wartet man hiermit, bis die anfängliche Rk. annähernd beendigt ist. Nach dem Wasserzusatz schüttelt man 1—2 Minuten kräftig durch und läßt alsdann die Mischung 15 Minuten unter häufigem Umschwenken stehen. Nunmehr erhitzt man den Kolben mit eingehängtem Trichter in schräger Richtung anfangs schwach, bis die Fl. sd., dann stark. Durch öfteres Drehen des Kolbens bewirkt man, daß die in dem Halse sich kondensierenden Dämpfe very spritzte Substanz u. Braunsteinteilchen wieder hinabspülen. Das Erhitzen wird solange fortgesetzt, bis das MnO_2 bis auf geringe Reste zers. u. eine tiefblau gefärbte Lsg. entstanden ist. Alsdann läßt man vollständig erkalten, übergießt das Reaktionsprod. in raschem Gusse mit einer frisch bereiteten Lsg. von 5 g krystallisiertem $FeSO_4$ in 100 ccm W. und schüttelt einige Minuten lang kräftig durch, bis das AgJ sich käsig abgeschieden hat u. die überstehende Fl. ganz klar geworden ist. Jetzt spült man den Kolbeninhalt in ein geräumiges Becherglas, wäscht mit 20—30 ccm W. in kleinen Mengen nach u. titriert nach dem Erkalten den Silberüberschuß mit $^1/_{10}$-n. Rhodanlsg. zurück.

Zur *Jodbest. im Airol* kann man die obige Methode etwas vereinfachen. 0,5 g Airol werden mit 20 ccm 25%ig. HNO_3 und 20 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. 2—3 Minuten lang gekocht. Darauf verd. man mit 50 ccm W., läßt erkalten, fügt zur Oxydation etwa gebildeter HNO_2 etwas $KMnO_4$ hinzu, nimmt den Überschuß an $KMnO_4$ mit etwas $FeSO_4$ wieder weg u. titriert den Silberüberschuß mit $^1/_{10}$-n. Rhodanlsg. Hierzu sollen nicht mehr als 12,1 ccm (= 20% J) verbraucht werden

Arch. der Pharm. **253**. 443—51. 11/12. [11/10.] 1915. Königsberg. Pharm.-chem. nst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Carl Neuberg, *Über Farbenreaktionen der 3-Kohlenstoffzucker und des Methylglyoxals.* Frühere Untersuchungen Vfs. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1901**. 270; C. **1901**. I. 1017) sind erweitert worden. (Vgl. auch S. 93.) A) *Farbenreaktionen des Glycerinaldehyds.* α) Orcinprobe. d-, l-Glycerinaldehyd gibt, wie früher (l. c.) gezeigt, bei der üblichen Ausführung der Reaktion (angegeben in NEUBERG, Der Harn, S. 335—45) eine positive Rk.; es entsteht ein weißes Kondensationsprod., das sich bei weiterem Erwärmen grün färbt und grün in Amylalkohol löst. Je nach der Art des Erhitzens, namentlich bei mehrminutigem Kochen der verd. Aldehydlsg. (1%ig. und weniger) mit den Reagenzien u. bei nicht sofortigem Ausziehen mit Amylalkohol erhält man auch violette bis bräunliche Farbentöne, die in Amylalkohol den typischen Streifen zeigen, der 30 Stdn. beständig ist. Ein Körnchen fester Glycerinaldehyd, gel. in 3 ccm Eg., gibt mit Orcin und 3 Tropfen rauchender HCl anfangs eine rote Lsg., die den Absorptionsstreifen nicht sehr kräftig gibt und dann einen dunkelbraunen Nd. absetzt. — β) Verhalten zu Phloroglucin. Damit und mit HCl entsteht das bekannte weiße Kondensationsprod., das bei längerem Erhitzen blaugrau bis braun wird; unl. in Amylalkohol. Ein Körnchen fester Glycerinaldehyd gel. in 2,5 ccm Eg. und erhitzt mit Phloroglucin und 3 Tropfen HCl (D. 1,18) gibt eine klare, rotbraune Lsg. mit einem Absorptionsstreifen im Grün. — γ) Verhalten zu Resorcin. Eine typische Resorcinprobe tritt nicht ein. — δ) Verhalten zu Nitroprussidnatrium. Eine typische Rk. tritt nicht ein.

B) *Farbenreaktionen des Dioxyacetons.* α) Orcinprobe. Eine 1%ig. wss. Lsg. des Dioxyacetons gibt beim Erwärmen mit wenig festem Orcin u. 2—3 ccm rauchender HCl Grünfärbung; bei sofortigem Schütteln mit Amylalkohol färbt sich dieser grün und zeigt schwach den typischen Orcinstreifen. Nach etwa $^1/_2$ Stde. wird die Färbung des Amylalkohols olivbraun, der Streifen wird schwächer u. ist am nächsten Tage verschwunden. Erwärmt man die Lsg. etwas länger (mindestens 3 Min.), so entsteht ein grünlichweißer Nd., der sich schmutzig rotbraun in Amylalkohol löst; diese Lsg. zeigt Totalabsorption in Blau, aber keinen typischen Streifen. Am nächsten Tage ist die Färbung dunkelbraun, u. es zeigt sich nach Verdünnen mit Amylalkohol schwach wieder ein Absorptionsstreifen zwischen C und D. Bei Ausführung der Probe mit festen Stoffen in Eg. und mit HCl, wie A β, entsteht eine klare, blaugrüne Lsg., die den typischen Streifen zeigte und in etwa $^1/_4$ Stde. verblaßt unter allmählichem Verschwinden des Absorptionsstreifens u. Braungelbfärbung der Amylalkoholschicht. — β) Verhalten zu Phloroglucin. 2,5 ccm 1%ig. Dioxyacetonlsg. geben, mit wenig festem Phloroglucin u. HCl erwärmt, eine violettstichige Fl. mit Absorptionsstreifen im Gelb. Bei längerem Erwärmen entsteht ein Nd., der sich in Amylalkohol rotbraun löst; im Gelb ist wieder ein nach 1) Stdn. noch unveränderter Streifen vorhanden. Das Ausschütteln mit Amylalkohol muß sogleich beim Bilden des Nd. geschehen. Mit überschüssigem Phloroglucin entsteht ein weißgelbes Prod., bräunlich l. in Amylalkohol ohne Streifen. Bei Ausführung der Rk. mit den festen Stoffen in Eg. und Zugabe von 3 Tropfen rauchender HCl entsteht eine kirsch- bis blaurote Lsg., die beim Verdünnen mit z. B. ein starkes Band im Grün zeigt, das nach 24 Stdn. noch unverändert vorhanden ist. — γ) Verhalten zu Resorcin. Wird die Probe in Lsg. unter Zusatz des gleichen Raumteiles 12%ig. HCl ausgeführt, so entsteht ein gelbroter Farbstoff, der in Amylalkohol granatrot bis himbeerfarben l. ist; breites, nach 24 Stdn. unverändertes Band im Grünblau. Bei Ausführung der Rk. in Eg. mit festen Stoffen und konz. HCl erhält man eine rote Lsg., dann einen roten Nd., l. in Amylalkohol

Absorptionsband im Blaugrün. — δ) Verhalten zu Nitroprussidnatrium 2 ccm 1%ig. Lsg. geben mit wenig gesättigter Nitroprussidnatriumlsg. und NaOH Braun- bis Gelbrotfärbung, die mit Essigsäure olivgrün, dann hellgrün wird. Wird an Stelle der Lauge Piperidin oder Diäthylaminlsg. verwendet, so wird die Lsg. etwas stärker gelb u. mit Essigsäure grünstichig blau.

C) *Farbenreaktionen des Methylglyoxals.* α) Verhalten zu Orcin. Eine 1%ig. Lsg. gibt mit etwas Orcin und rauchender HCl einen gelbweißen Nd., gelblich l. in Amylalkohol, kein Streifen. Mit wasserfreiem Methylglyoxal in Eg. angestellt gibt die Probe eine bräunliche Lsg. ohne Streifen. — β) Verhalten zu Phloroglucin. Die wie üblich angestellte Rk. gibt einen gelbweißen Nd., braungelb l. in Amylalkohol, kein Streifen. Mit wasserfreiem Methylglyoxal in Eg. gelbbraune Lsg., kein Streifen. — γ) Verhalten zu Resorcin. Bei der üblichen Anstellung der Rk. tritt Gelbfärbung ein; der Amylalkoholauszug ist gelbrot, ohne scharfe Absorptionsstreifen. Nimmt man 0,15 g 100%ig. Methylglyoxal, festes Resorcin u. 3 ccm 12%ig. HCl, so entsteht Rotfärbung, später Trübung; der Amylalkoholauszug ist rosarot, Band im Grün. — δ) Verhalten zu Nitroprussidnatrium. In üblicher Weise angestellt (vgl. B δ) entsteht tiefrote Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure violett wird. Nimmt man für NaOH Diäthylamin- oder besser Piperidinlsg., so entsteht Violettfärbung, die mit Essigsäure stahlblau wird. Mit *Methylglyoxalacetal* erhält man bei beiderlei Ausführung der Rk. stark violettrote Töne, die mit Essigsäure Violettblau geben.

D) *Zur Frage der Bildung von Furfurol aus den Triosen und Methylglyoxal.* Es gelingt beim trockenen Erhitzen größerer Mengen, etwa 2 g, von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton Anilinacetatpapier rötende Dämpfe zu entwickeln. Massenhaft entstehen dabei aber andere brenzliche Prodd., die kein Furfurol sind. Die Rk. ist ersichtlich von ganz anderer Größenordnung als etwa bei den Hexosen; Kondensation zweier Triosenmolekeln zum 6-Kohlenstoffzucker tritt hierbei offenbar nur in ganz geringem Umfange ein. Auf keine Weise ist es gelungen, aus Methylglyoxal auch nur Spuren Furfurol zu erhalten. Es ist unzulässig (vgl. Vf., l. c.) die Farbenproben von Zuckern als „Furfurolproben" zu bezeichnen, da sich Furfurol ganz anders verhält. Die ungleichen Rkk. des Glycerinaldehyds, Dioxyacetons und Methylglyoxals zeigen auch, daß hier Furfurol als Farbstoffbildner nicht in Frage kommt.

Mittels der Farbenrkk. kann Glycerinaldehyd dadurch von Dioxyaceton unterschieden werden, daß nur letzteres eine positive Phloroglucinrk. gibt. Beide Triosen geben eine positive Orcinprobe. Von Pentosen u. Glucuronsäure ist der Glycerinaldehyd durch das Ausbleiben der Färbung mit Phloroglucin zu unterscheiden. Weiter reagiert nur Dioxyaceton typisch mit Resorcin. Methylglyoxal gibt wede eine Orcin- u. Phloroglucin, noch eine ganz typische Resorcinprobe. Dagegen gib es mit Nitroprussidnatrium kräftige Rotfärbung; Glycerinaldehyd und Dioxyaceto reagieren damit ganz abweichend. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1915**. 679—85 12/1. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. exp. Therapie.) Rühle.

Ernst Fischer, *Zur zollamtlichen Untersuchung fetter pflanzlicher Öle mittels des Aräometers.* Die Unterss. des Vfs. führten zu folgenden Ergebnissen: Die *Oberflächenspannung* der für die Zollabfertigung in Betracht kommenden fetten pflanzlichen Öle ist fast die gleiche; die *Capillaritätskonstante* beträgt im Mittel 3,58, entspricht der der schweren Mineralöle; für alle derartigen Öle kann dasselbe Aräometer verwendet werden. Die Ausdehnung ist so wenig verschieden, daß beim Abweichen von der Normaltemp. derselbe Reduktionsfaktor genügt. (Chem. Ztg. **39**. 975—77. 22/12. 1915. Kais. Normaleichungskommission.) Jung.

S. Nagasaki, *Über die Bestimmung kleiner Zuckermengen im Harn.* Normaler menschlicher Harn enthält neben Glucose einen wahrscheinlich zu den Disacchariden gehörenden, von BAISCH und LEMAIRE als Isomaltose betrachteten Zucker und eine dextrinartige Substanz; bei Wöchnerinnen noch Lactose. Um nun geringe Schwankungen im *Glucosegehalt des normalen Harnes* feststellen zu können, bestimmt Vf. die reduzierende Kraft des Harnes nach der Methode von S. R. BENEDICT (vgl. Journ. of Biol. Chem. **9**. 57; C. **1911**. I. 1251) vor und nach der Vergärung mit der von KLUYVER aus Bierhefe isolierten Torula monosa, welche nur Monosen angreift: Zu 10 ccm BENEDICTscher Kupferlsg. wird der zu untersuchende Harn aus der Bürette unter Erwärmen langsam hinzugegeben, bis die Färbung der Kupferlsg. vollständig verschwunden ist. Zur Reduktion von 10 ccm Kupferlsg. sind 20 mg Glucose nötig. Alsdann werden 100 ccm Harn in einem sterilisierten Kolben unter Watteverschluß 10 Minuten lang gekocht, nach Abkühlung mit einer ziemlich großen Platinöse einer Agarkultur von Torula monosa geimpft und 24 Stdn. bei ca. 30° vergoren. Nach Auffüllen auf 100 ccm und Filtrieren wird mit Kupferlsg. titriert. Die Abnahme des Reduktionsvermögens gibt dann den wahren Glucosegehalt. Unzuverlässig waren die Resultate bei schon in alkal. Gärung befindlichem Harn. Ggw. von Milchzucker u. Rohrzucker beeinträchtigen die Genauigkeit der Methode nicht. Mit dieser Methode läßt sich auch der *Isomaltose-* und der *Harndextrin*gehalt bestimmen. Beim Kochen des vergorenen Harnes mit 2%ig. Citronensäure wird die Isomaltose invertiert. Durch abermalige Vergärung mit Torula läßt sich der Gehalt an Isomaltose, als Glucose berechnet, bestimmen. Durch Kochen des einmal vergorenen Harnes mit 1%ig. HCl ca. 10 Minuten lang u. darauffolgendem Titrieren mit Kupferlsg. wird der Gehalt an Isomaltose + Dextrin erhalten. — Nach Einnehmen von 25, 50 u. 100 g Glucose wurde die Glucoseausscheidung erhöht gefunden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 61 bis 77. 19/10. [10/7.] 1915. Physiolog. Lab. d. Univ. Utrecht.) PFLÜCKE.

A. Bolland und **A. Krausz**. *Über die Anwendbarkeit von Trockenhefe für die Untersuchung von Harnzucker.* Bei Harnzuckerbestst. mittels der Gärungsprobe muß die Hefe täglich auf Gärfähigkeit und auf Selbstgärung untersucht werden. Diesen Übelständen kann abgeholfen werden durch Anwendung von haltbarer *Trockenhefe.* Die mit einer Trockenhefe der Preßhefefabrik RUDOLF ADLER, Wien II., durchgeführten Verss. ergaben folgendes: Für die Gärungsprobe im EINHORNschen Gärungsröhrchen sollen 0,5 g Trockenhefe angewendet werden. Die Gärung ist nach 15—20 Stdn. beendigt; Selbstgärung tritt in dieser Zeit nicht ein. Acetonhaltiger Zuckerharn hindert die Gärung nicht. Es genügt, bei Einlieferung der Hefe festzustellen, daß sie Gärkraft besitzt und keine Selbstgärung zeigt, und die Beststs. von Monat zu Monat nachzuprüfen. (Chem.-Ztg. **39**. 947—48. 11/12. 1915. K. K. Reservespital Trencsén.) SCHÖNFELD.

S. E. C. Bosch, *Permangan- (oder Urochromogen-)reaktion und Diazoreaktion.* Die Unters. von ca. 1000 Urinen ergab, daß die Diazork. nie vorkam, ohne die Permanganrk., daß aber unter den schwer tuberkulösen Patienten die positive Permanganrk. mehr als zweimal so oft angetroffen wurde als die positive Diazork. In prognostischer Hinsicht zeigten sich beide Rkk. gleich zuverlässig. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 17—18. 6/1. Amsterdam. WILHELMINA-Hospital.) BORINSKI.

J. Herzog, *Kurze Notiz zur Gehaltsbestimmung organischer Silberpräparate.* Vf. bestätigt die Angabe von F. LEHMANN (Arch. der Pharm. **253**. 42; C. **1915**. I. 577), wonach von den l. c. aufgezählten Methoden keine Vorzüge vor dem Permanganatverf. von RUPP und MARSCHNER (Apoth.-Ztg. **27**. 887; C. **1912**. II. 2150)

besitzt. Empfehlenswert dürfte es sein, die Originalangaben als allgemeine Vorschrift für sämtliche Silberpräparate gelten zu lassen u. für jedes einzelne Präparat die geeignetste Menge an Silberpräparat und $KMnO_4$ im Laufe der wiederholten Bestst. festzustellen. Bei der Unters. chloridhaltiger Präparate, bei denen das Erhitzen des Präparates mit H_2SO_4 in einem geräumigen Erlenmeyerkolben stattfinden soll, zieht Vf. einen Kjeldahlkolben vor. (Arch. der Pharm. **253**. 441—42. 11/12. [9/10.] 1915. Berlin. Lab. d. Hageda.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

V. Hölbling, *Bericht über die Fortschritte auf den Hauptgebieten der anorganisch-chemischen Großindustrie.* (Chem. Ind. **38**. 340—60. Aug. u. 388—410. Sept. 1915.) JUNG.

Bruno Wäser, *Die anorganische Großindustrie.* Fortschritte in den Jahren 1913 u. 1914. (Chem.-Ztg. **39**. 741—43. 2/10. 750—54. 6/10. 782—85. 16/10. 848—49. 6/11. 886—89. 20/11. 902—6. 27/11. 915—17. 1/12. 934—35. 8/12. 957—61. 15/12. 967—69. 18/12. 977—79. 22/12. 988—89. 25/12. 1915.) JUNG.

Victor Schmah, *Über den Einfluß heißer Abwässer auf die Dichtungen von Steinzeugrohren und über die Eigenschaften geeigneten Muffenkittes.* Ein für Steinzeugrohrdichtungen geeigneter Muffenkitt muß folgende Eigenschaften besitzen. Der knetbare Zustand, für dessen Feststellung eine einfache Methode angegeben wird, soll höher als 50° liegen. Dabei darf der Kitt bei +8 bis 10° noch nicht spröde sein. Ein Zusatz von mineralischen Stoffen ist schädlich. Bei Verwendung eines derartigen Muffenkittes kann man von der üblichen Einschränkung, daß Abwässer, die in das städtische Kanalnetz geleitet werden, nicht wärmer als 35° sein dürfen, absehen. (Gesundheitsingenieur **38**. 618—20. 25/12. 1915. Uelzen. BORINSKI.

Herm. Ley, *Beitrag zur Zinnphosphaterschwerung der Seide. II.* Im Anschluß an seine frühere Arbeit (Chem.-Ztg. **36**. 1405; C. **1913**. I. 1475) hat der Vf. die Waschwässer u. Schwingwässer der einzelnen Phasen der *Zinnphosphaterschwerung der Seide* untersucht. Bei dem Waschen nach dem Pinken nimmt ein Teil des W. an dem Erschwerungsprozeß teil, indem das im Seideninneren sitzende Chlorzinn durch W. gespalten wird. Die Waschwässer von Phosphat und die Absäurebäder haben dagegen nur reinigenden Charakter. Die Unterss. der Schwingwässer vom Zentrifugieren zeigen, daß erhebliche Mengen von Spaltungsprodd. erst durch das Ausschwingen aus der Seide entfernt werden. Die Waschwässer nach dem Phosphatieren enthalten kein Ätznatron. Die *Heermannsche Theorie des Phosphatierprozesses* (Chem.-Ztg. **35**. 829; C. **1911**. II. 917) läßt sich damit nicht in Einklang bringen. (Chem.-Ztg. **39**. 973—75. 22/12. und 986—87. 25/10. 1915. Elberfeld.) JUNG.

W. Moeller, *Kaliabwässer und Lederindustrie.* Vf. bespricht an Hand eines Einzelfalles, eines Gutachtens von PAESSLER, von Mitteilungen DUNBARS (vgl. S. 122) und eigner Unterss. die schädlichen Einww., die mit Kaliabwässern verunreinigtes W. auf die Gerbung in jedem Abschnitte des Gerbvorganges ausübt. (Collegium **1915**. 373—82. 2/10.; 417—26. 8/11. 1915. Hamburg.) RÜHLE.

W. Fahrion, *Zur Theorie der Lederbildung. III.* (II. vgl. Collegium **1915**. 332; C. **1915**. II. 989.) Vf. legt aus Anlaß der Erwiderung MOELLERS (S. 39) nochmals seine Einwendungen gegen MOELLERS Theorie dar. Vf. läßt neben der che-

mischen Rk. auch andere physikalischen und physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Gerbung gelten und behauptet nur, daß der letzte Vorgang, der die Hautfaser endgültig in Leder überführt, chemischer Art ist, während MOELLER die rein physikalische Auffassung der Gerbung vertritt. Der Hauptgrund, der MOELLERS Theorie für Vf. bis jetzt unannehmbar macht, ist der, daß sie nicht die Wasserbeständigkeit des Leders zu erklären vermag. Eine solche grundlegende Änderung der Eigenschaften ist nur auf chemischem Wege möglich. (Collegium **1915**. 409 bis 413. 8/11. [20/10.] 1915.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 290075 vom 14/1. 1914. [2/2. 1916].

Ernst Hinterlach, München, *Verfahren zur Herstellung von alkoholarmen Bieren durch Mischen eines konsumreifen Bieres mit einem unvergorenen Biere.* Die Mischung wird bei niedriger Temp. bis zur Reife gelagert und sodann in üblicher Weise nach Filtrieren abgefüllt und event. pasteurisiert.

Kl. 8i. Nr. 289906 vom 26/6. 1914. [25/1. 1916].

Rudolf Franz, Berlin, *Verfahren zur Entfernung von Zeichentusche aus Pauseinen*, gekennzeichnet durch Verwendung einer aus Alkohol, Salicylsäure u. Chlor, bezw. Hypochloriten bestehenden Mischung.

Kl. 8m. Nr. 289875 vom 13/3. 1914. [21/1. 1916].

(Die Priorität der italienischen Anmeldung vom 18/3. 1913 ist beansprucht.)

Paolo Caminada, Castellanza, und **Pietro Ruggeri**, Gallarate, Italien, *Verfahren zur Erzeugung von Färbeeffekten bei im Stück zu färbenden Geweben aus pflanzlicher Faser*, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der Gewebefäden vor der Verwebung wenigstens an ihrer Oberfläche direkt in Nitrocellulose umwandelt und gewünschtenfalls zur Erzielung noch besonderer Wrkgg. diese oberflächlich umgewandelten Fäden oder Fasern mit besonderen Bädern behandelt, um sie bei dem Färben im Stück unanfärbbar zu machen.

Kl. 8m. Nr. 289908 vom 5./8 1913. [21/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275570; frühere Zus.-Patt. 278103 und 283716; C. **1915**. I. 1031.)

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zur Erzeugung von echten gemischten Färbungen mit Küpen- und Beizenfarbstoffen.* Gemäß Pat. 283716 werden auf vorgeölter Baumwolle durch einfaches Klotzen mit Beizenfarbstoffen in Ggw. von Beizen in kurzem Bade und darauffolgendes Kochen unter W. oder Dämpfen tiefe echte Färbungen erzeugt. Um zu kombinierten Küpen- und Beizenfarbstoffärbungen zu gelangen, werden zu dem wie gewöhnlich angesetzten alkal. Vorölbade die gewünschten Mengen der Leukoverbb. von Küpenfarbstoffen zugesetzt, das Ölen der Ware also in Ggw. eines verküpten Küpenfarbstoff vorgenommen. Die Küpenfarbstoffe ziehen auch in Ggw. von großem Überschuß an Öl gut auf die Faser auf.

Kl. 12i. Nr. 289844 vom 26/7. 1913. [21/1. 1916].

W. Lachmann, Dresden, *Verfahren zur Gewinnung von Stickstoffsauerstoffverbindungen, insbesondere Stickoxyden, mit Hilfe freien Stickstoffs*, dadurch gekennzeichnet, daß der *Stickstoff* im Gemisch mit freiem *Sauerstoff* über einen Stoff, z. B. aus Magnesia, geleitet wird, welcher als Wärmespeicher wirkt, u. in welchem man vorher zu letzterem Zweck durch h. Verbrennungsgase, die vorzugsweise

unter Zuhilfenahme von Sauerstoff oder sauerstoffreichem Gas statt von atmosphärischer Luft erzeugt werden, Wärme von hoher Temp. aufspeichert.

Kl. 12o. Nr. 289946 vom 19/3. 1914. [29/1. 1916].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von Bromverbindungen der Saponine und ihrer Spaltungsprodukte*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Lsgg. der *Saponine* und ihrer Spaltungsprodd. Brom einwirken läßt u. das Reaktionsprod. durch Fällung oder durch Eindampfen isoliert. Die teils wasserl., teils wasserunl. Prodd. zeichnen sich dadurch aus, daß ihnen die hämolytischen Eigenschaften der Saponine fehlen. Die Fähigkeit, Schaum zu geben, ist dagegen bei den wasserl. Bromverbb. erhalten geblieben. Die Bromverbb. der Saponine sollen an Stelle des Ausgangsstoffes für therapeutische Zwecke, sowie für die Herst. von Genußmitteln Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 290126 vom 7/2. 1914. [4/2. 1916].

Herman J. N. H. Kessener im Haag, Holland, *Verfahren zur Herstellung von Methan oder von Wasserstoff aus Abwässern*, gekennzeichnet durch Einimpfung von *Methan* oder *Wasserstoff* erzeugenden, der Natur des betreffenden *Abwassers* entsprechenden anaeroben Bakterien in den Schlamm der Abwässer oder in diese selbst, um die Entw. freien Stickstoffs zu verhindern, unter Durchführung der Methan-, bezw. Wasserstoffgärung bei geeigneten Tempp. und in Ggw. geeigneter Nährsalze.

Kl. 22a. Nr. 290078 vom 19/5. 1914. [2/2. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 263192; C. **1913**. II. 731.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe*, darin bestehend, daß man 2-Diazophenolsulfosäuren oder ihre Kernsubstitutionsprodd. mit 1-Arylsulfamino-7-naphtholen vereinigt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kombination der Diazoverb. von 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfosäure mit 1-Toluolsulfamino-7-oxynaphthalin.

Kl. 22a. Nr. 290102 vom 2/7. 1912. [3/2. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung für die Wollfärberei und Farblackbereitung geeigneter gelber Disazofarbstoffe*. Man erhält durch Kuppeln der Tetrazoverbb. des *Diaminotriphenylmethans* oder dessen Derivaten mit *Pyrazolon* u. dessen Derivaten durch ihre reinen gelben Töne ausgezeichnete Farbstoffe, die sowohl für die Woll- und Seidenfärberei, als auch für die Farblackbereitung wertvoll sind. Diese Farbstoffe besitzen gegenüber den analogen Prodd. aus Diaminodiarylmethanen schönere, grünere Töne und eine bessere Walkechtheit, auch sind sie widerstandsfähiger gegen Behandlung mit Soda bei 60°. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kombination der Tetrazoverb. von *4,4'-Diaminotriphenylmethan* mit *1,2'-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon* u. mit *1,2'-Chlor-5'-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon*.

Kl. 22b. Nr. 290064 vom 13/6. 1914. [3/2. 1916].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von acridonartigen Beizenfarbstoffen*. Es entstehen Beizenfarbstoffe für Wolle, wenn die chinonanilidartigen Kondensationsprodd. aus primären oder sekundären Aminen der Benzol- oder Naphthalinreihe mit freier o-Stellung zur Aminogruppe u. der *β-Naphthochinon-3-carbonsäure* mit W. abspaltenden sauren Kondensationsmitteln behandelt werden. Diese Farbstoffe besitzen, in der Küpe gefärbt, zur Baumwollfaser nur ungenügende Verwandtschaft, färben aber Wolle im

auren Bade in braunen, blauen bis schwarzen Tönen an, welche durch Behandeln it geeigneten Beizen vertieft und vollkommen walk- u. pottingecht werden. Aus en Aminen der Benzolreihe entstehen hierbei meist braune bis braunschwarze arbstoffe, besonders wertvolle Prodd. werden aus α-Naphthylamin, dessen N-Alyl- und Arylderivaten und den Kernsubstitutionsprodd. dieser Basen erhalten. iese letzteren Farbstoffe färben Wolle im sauren Bade unmittelbar blau bis blauchwarz, beim Nachchromieren entstehen sehr ergiebige, tiefschwarze Färbungen on sehr guter Walk- und Pottingechtheit.

Kl. 22b. Nr. 290065 vom 18/7. 1914. [2/2. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur arstellung lichtechter Triarylmethanfarbstoffe.* Es wurde gefunden, daß 4-Halogen--aminobenzophenon, seine Stickstoffsubstitutionsprodd. und Homologen, also Keone, die nur eine Aminogruppe enthalten, mit α-substituierten *Indolen* bei Ggw. on Salzsäure ohne Kondensationsmittel glatt zu Farbstoffen der Triarylmethanihe kondensiert werden. Während diese Prodd. nur geringeren technischen Wert esitzen, erhält man daraus wertvolle Farbstoffe durch Austausch des Halogens gen aromatische Aminreste. Die so erhaltenen Farbstoffe können gegebenenfalls rch Sulfieren in Säurefarbstoffe übergeführt werden, die sich durch gute Lichtchtheit auszeichnen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Chlor-4'-dimethylaminobenzophenon*, F. 129—130°, von *4-Chlor-4'-diäthylaminobenzoenon*, F. 106°, von *4-Chlor-2'-methyl-4'-dimethylaminobenzophenon*, F. 86°, und von *Chlor-4'-phenylmethylaminobenzophenon*, F. 195°, sowie andererseits von *N-Äthylphenylindol*, *N-Benzyl-α-methylindol*, $Kp._{15}$ 220—230°, *N-Äthyl-α-methylindol* und n *N-Äthyl-α-methylindolsulfosäure.*

Kl. 22b. Nr. 290079 vom 8/9. 1914. [2/2. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darllung von Farbstoffen der Anthracenreihe*, darin bestehend, daß man die Einw. n Ätzalkalien auf *Benzanthron* oder dessen Derivate oder Analoge in Ggw. indifferenter hochsiedender Lösungs- oder Verdünnungsmittel vornimmt. Als solche id Anilin, Pyridin und Naphthalin genannt.

Kl. 22f. Nr. 289878 vom 29/5. 1914. [22/1. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 286467; C. **1915**. II. 570.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herllung von Farblacken.* An Stelle von Phosphormetawolframsäure lassen sich auch dere *Phosphorwolframsäuren* oder analoge komplexe SS., wie die *Silicowolframure* und *Phosphormolybdänsäure*, zur Herstellung von Farblacken aus basischen erfarbstoffen verwenden.

Kl. 23b. Nr. 289879 vom 4/2. 1914. [25/1. 1916].

Allgemeine Gesellschaft für Chemische Industrie m. b. H., Berlin, *Verren zur Reinigung von Paraffin.* Das zu reinigende *Paraffin* wird bei solchen mpp. mit fl. schwefliger S. behandelt, bei welchen die gereinigte Paraffinmasse ist. Dabei lösen sich die Verunreinigungen auf. Nach einem Beispiel erhält n bei 50° und 6—8 Atmosphären Druck ein Paraffin vom F. 52—55°.

Kl. 26d. Nr. 290119 vom 30/11. 1912. [5/2. 1916].

Heinrich Hirzel, G. m. b. H., Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur vollständigen swaschung des Benzols und seiner Homologen nebst Naphthalin aus von Ammok befreiten Koksofengasen*, dadurch gekennzeichnet, daß die warmen Gase unter

Vermeidung einer nennenswerten Abkühlung vor ihrer Einleitung in die eigentlichen Benzolwascher in mit Benzolwaschöl berieselte, mit Kühlvorrichtungen versehene Hordenvorwascher geleitet werden, in welchen Gas und Waschmittel während der Auswaschung von Bzl. und Naphthalin gleichzeitig gekühlt werden.

Kl. 29b. Nr. 290131 vom 31/5. 1913. [4/2. 1916].

Verein für Chem. Industrie in Mainz, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Vorbereitung der Cellulose für die Herstellung von Spinnlösungen*, darin bestehend, daß sie mit so geringen Mengen von SS. oder sauren Salzen in der Weise behandelt und getrocknet wird, daß eine B. von Oxy- oder Hydrocellulose nicht eintritt. Mit etwa $^1/_{100}$ bis zu $^1/_5$% Schwefelsäure getränkte u. bei niedriger Temp. getrocknete Baumwolle nimmt 10—30% an Festigkeit zu und ist erheblich leichter auf Spinnlsgg. zu verarbeiten, als die nicht vorbereitete Cellulose.

Kl. 30h. Nr. 289950 vom 26/4. 1914. [26/1. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von zu Injektionen geeigneten Lösungen von Norcampher* dadurch gekennzeichnet, daß man *Norcampher* in Lsgg. von Salzen der Oxybenzoesäuren auflöst.

Kl. 40a. Nr. 290013 vom 8/10. 1913. [3/2. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 252195; C. **1912.** II. 1593.)

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a/M. *Kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Blei oder Zink oder beider Metalle aus ihren Erzen.* Bei dem Verfahren des Hauptpat. wird einem Drehofen das Gemenge von Erz und Brennstoff an einem Ende zugeführt, während von dem anderen Ende des Ofens die Heizgase eindringen. Dieses Verf. wird zweckmäßig unter Vermeidung der Schmelzung statt in oxydierender in reduzierender Atmosphäre ausgeübt. Um möglichst hohe Tempp. anwenden zu können, wird die Beschickung mit Erzen oder Zuschlägen so gattiert, daß nur eine Sinterung u. keine Schmelzung eintritt.

Kl. 48a. Nr. 290090 vom 4/12. 1913. [3/2. 1916].

William D. Treadwell, Charlottenburg, und **Edwin Beckh**, Nürnberg, *Verfahren zur Erzeugung von elektrolytischen Bronzeniederschlägen* aus alkali- u. cyankalihaltigen Lsgg. von Kupfer und Zinn, gekennzeichnet durch den Zusatz von Alkalisulfiden oder Alkalioxalaten zu den elektrolytischen Bädern. In diesen Lsgg. verhält sich *Zinn* ebenso edel oder noch edler als *Kupfer*; sie liefern gut haftende glänzende Überzüge aus *Bronze.*

Kl. 75c. Nr. 289935 vom 15/3. 1914. [26/1. 1916].

Alexander Faber, Weimar, *Verfahren zur Feststellung von Übermalungen bei Ölgemälden o. dgl.* durch Herst. eines Röntgenbildes.

Kl. 85b. Nr. 289938 vom 19/5. 1907. [28/1. 1916].

Carl Neff und **August Brandes**, Hannover, *Verfahren zur Brauchbarmachung von natürlichem Wasser (Brunnenwasser o. dgl.) für gewerbliche Zwecke*, dadurch gekennzeichnet, daß man das W. rasch über die Oberfläche eines Metalls, wie Aluminium, fließen läßt.

Schluß der Redaktion: den 7. Februar 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 9.** **1. März.**

Apparate.

F. Alex. Mc Dermott, *Wechselstromthermoregulatoren.* (Vgl. DAVIS, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1520; C. **1915**. II. 573.) Prioritätsreklamation. Der Regulator des Vfs. bietet vor demjenigen von DAVIS außerdem den Vorteil einer niedrigen Unterbrechungsspannung. (Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 2381—82. Okt. 1915. Mellon Institute. University of Pittsburgh.) BYK.

John Stanley Morgan, *Eine Zirkulationspumpe für das Laboratorium.* Um größere App. mittels eines Wasserstromes auf konstanter Temp. zu erhalten, hebt man das W. aus dem Thermostaten mittels eines durch eine Wasserstrahlpumpe betriebenen Lufthebers in einen Behälter, von dem aus es durch das Mantelgefäß zum Thermostaten zurückfließt. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1710—11. Nov. [3/11.] 1915. Manchester. Univ.) FRANZ.

T. B. Aldrich, *Ein wirksamer Apparat zum Eindampfen wässeriger Extrakte mit Hilfe eines Luftstromes.* Der durch 2 Abbildungen erläuterte App. besteht in der Hauptsache aus einem Motor, einem Gasbrenner und zwei eisernen, U-förmig gebogenen Rohren, deren eines das andere umschließt. Das äußere dient zum Überleiten erhitzter Luft; durch das innere hindurch wird Luft mittels des Motors über den einzudampfenden Extrakt geblasen. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 255—59. November 1915. Detroit. Lab. von PARKE, DAVIS & Co.) HENLE.

Paul Verbeek, *Ein neuer „Heißluft"-Teclubrenner.* Bei dem *Brenner* (vgl. Abbildung im Original) wird die kurz unterhalb der Mündung eintretende Luft durch die strahlende Wärme der Flamme und der über der Flamme erhitzten Gegenstände vorgewärmt. Die Luft wird außerdem auf ihrem Wege bis zur Gasdüse vorgewärmt. Die Flamme entwickelt deshalb größere Hitze. Verss. ergaben eine Gasersparnis bis zu 7,5%. Bei Benutzung einer Einsatzhülse besitzt der Durchmesser des Brennerrohres die übliche Größe. Bei Entfernung der Hülse resultiert eine kürzere und dickere Flamme, die sich insbesondere zum Erhitzen von viel Substanz enthaltenden Tiegeln eignet. Der Brenner kann durch GEORG DOBERT, Breslau, Selenkestraße 21, bezogen werden. (Chem.-Ztg. **39**. 948. 11/12. 1915.) SCHÖNFELD.

Donald D. van Slyke, *Die Mikromethode der gasometrischen Bestimmung von aliphatischem Aminostickstoff.* Beschreibung einer zur Ausführung der Methode (Journ. of Biol. Chem. **16**. 121; C. **1914**. I. 684) geeigneten Gasbürette. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 407—9. November 1915. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Duncan A. Mac Innes, *Flüssigkeitspotentiale.* (Vgl. Mac Innes u. Parker Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1445; C. **1915**. II. 645.) Vf. zeigt, daß die EMK der Grenzschicht zweier Lsgg. verschiedener Konzentration sich durch die Formeln darstellen läßt: $E_L = E(2n_c - 1)/2$ u. $E_L = E_t(1 - {}^1/_2 n_c)$; hier bedeutet E_L die gesuchte EMK. einer aus den beiden Lsgg. gebildeten Konzentrationszelle ohne Überführung, E_t die betreffende EMK. mit Überführung, n_c die Überführungszahl des Kations. Vf. weist die Gültigkeit der Formeln für die vorliegenden Messungen von Flüssigkeitspotentialen nach. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2301—7. Okt. [2/6.] 1915. Lab. f. physikal. Chemie an der Univ. von Illinois, Urbana.) Byk.

Edward D. Campbell, *Kann man die Dissoziationstheorie auf feste Lösungen in Stahlsorten anwenden?* Vf. hat **R. Atkinson** veranlaßt, die Beziehung zwischen dem Gehalt an Carbiden in Stahl und seinem spezifischen Widerstand zu untersuchen. Der benutzte Stahl enthielt 0,35% C, 0,08% Mn, 0,009% P, 0,024% S, 0,18% Si. Barren hiervon, die 15 cm Länge bei einem Querschnitt von 6 qmm hatten, wurden in einem elektrischen Ofen unter sorgfältiger Vermeidung der Oxydation auf 892° erhitzt und dann auf 4° abgeschreckt. Hierauf wurde der spezifische Widerstand und zugleich an einer Probe der Gehalt an Carbiden colorimetrisch bestimmt. Dies wurde wiederholt, nachdem der Stahlbarren neuerdings auf Tempp. zwischen 100 u. 800° erhitzt worden war. Der Widerstand und der Gehalt an Carbid erwiesen sich einander proportional. Dies deutet Vf. durch eine elektrolytische Dissoziation des Carbids als gelöste Substanz. Er geht auf die Besonderheiten ein, die ein gut leitendes Lösungsmittel, wie Fe, im Gegensatz zu W bei der elektrolytischen Dissoziation zeigen dürfte. Die Ionen werden hier nicht wie in einem Dielektricum wie W. ihre Ladungen dauernd bewahren, sondern die zugeführte elektrische Energie in Joulesche Wärme verwandeln. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2039—46. Sept. [19/6.] 1915. Ann Arbor, Michigan.) Byk.

E. D. Campbell, *Kann man die Dissoziationstheorie auf feste Lösungen in Stahlsorten anwenden? Berichtigung.* Die Korrekturen bei der Berechnung der spezifischen Widerstände der Stahlsorten sind irrtümlicherweise mit falschem Vorzeichen genommen worden. Infolgedessen muß von den früher für diese angegebenen Werten 0,42—0,48 Mikroohm abgezogen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2522. November 1915. Ann Arbor, Michigan.) Byk.

J. Carvallo, *Experimentelle Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit einiger reiner Flüssigkeiten.* Die scheinbare Leitfähigkeit einer sorgfältig gereinigten Flüssigkeitssäule ändert sich fast immer, wenn sie ziemlich lange von einem konstanten Strom durchflossen wird. Diese Veränderung kann bei einer u. derselben Fl. je nach der Herstellungsweise in einer Vergrößerung oder einer Verminderung bestehen. Vf. hat stets Verminderung beobachtet bei *Ä.*, *gesättigten KW-stoffen*, NH_3, bald Verminderung, bald Vergrößerung bei SO_2 u. *Aceton*, eine Vergrößerung bei A., keine Wrkg. bei *Methylalkohol.*

Diese Veränderungen der Leitfähigkeit schreibt Vf. elektrochemischen Überführungen oder Umwandlungen zu. Ein andauernder elektrischer Strom kann gewöhnlich nicht durch Elektrolyse die Verunreinigungen einer Fl. ganz beseitigen, wie es bei den Ionen eines im elektrischen Felde befindlichen Gases geschehen würde. Immerhin können manche Verunreinigungen, z. B. die Prodd. der Rk

$SO_2 = S + 2SO_3$, durch eine elektrische Reinigung entfernt werden. Aber diesem Falle muß das zur Reinigung dienende elektrische Feld oberhalb ner bestimmten Grenze liegen, wenn die Reinigung vollkommen sein soll. Das itische Feld scheint bei diesen Verss. nahezu 10000 Volt zu betragen. Die Grenzen r eine u. dieselbe Fl. hängen hauptsächlich von ihrer Herstellungsweise ab, und e Grenzen der scheinbaren spezifischen Leitfähigkeiten sind um so undeutlicher, mehr es sich um eine Fl. mit schwächerer Ionisierungskraft handelt. Ist die ektrische Reinigung nicht vollkommen, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen r elektrischen Beseitigung der Verunreinigungen und den Erscheinungen der ffusion und Konvektion her. Jedes Gleichgewicht wird durch die zwischen den ektroden herrschende Spannung bestimmt und äußert sich durch einen von der it unabhängigen Grenzstrom.

Entgegen WARBURGs Anschauung bildet die Tatsache, daß die scheinbare spezische Grenzleitfähigkeit unabhängig vom Felde ist, kein Kriterium für vollmmene Reinheit. Das läßt sich an zweifellos unreinen Fll. nachweisen, wie gettigten KW-stoffen, Ä., Aceton. Das ähnliche Verhalten von SO_2, NH_3, Ä. und n gesättigten KW-stoffen läßt vermuten, daß diese Fll. keine nennenswerte eigene itfähigkeit haben. Trotzdem und wahrscheinlich wegen des hohen Ionisationsrmögens dieser Fll. gelang es Vf. nicht, ihre Leitfähigkeit unterhalb folgender erte zu bringen:

hwefligsäureanhydrid	$1{,}8 \cdot 10^{-11}$	bei $+15^0$	$9{,}5 \cdot 10^{-8}$	bei 0^0 (WALDEN)
mmoniak	$3{,}8 \cdot 10^{-10}$	bei $+15^0$		
	$4{,}9 \cdot 10^{-10}$	bei -80^0	$1{,}33 \cdot 10^{-7}$	bei -79^0 (FRENZEL)
hyläther	$7{,}6 \cdot 10^{-16}$	bei $+16^0$	$1{,}47 \cdot 10^{-12}$	(Zimmertemp.)
			$2{,}4 \cdot 10^{-13}$	(Zimmert.) (SCHRÖDER).

Ein Vorhandensein einer eigenen Leitfähigkeit bei Aceton, A. und Methylohol kann weder behauptet, noch bestritten werden. Immerhin läßt sich beipten, daß diese Größe, falls sie existieren sollte, unterhalb folgender Werte liegt:

eton	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	bei 15^0	$9{,}8 \cdot 10^{-10}$	(REICH)
hylalkohol	$0{,}9 \cdot 10^{-8}$	bei 17^0	$6{,}6 \cdot 10^{-8}$	bei 18^0 (WÖLLMER)
thylalkohol . . .	$8{,}0 \cdot 10^{-7}$	bei 17^0	$10{,}0 \cdot 10^{-7}$	bei 18^0 (WÖLLMER)
inwasserstoffsäure .	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	bei 0^0	$52 \cdot 10^{-7}$	bei 0^0 (CENTNERSZWER).

SO_2 zersetzt sich unter Einw. des Lichtes in fl. wie in gasförmigem Zustande h der Gleichung: $3SO_2 = S + 2SO_3$. Das Licht wirkt durch seine ultraletten Strahlen, und die Reaktionsprodd., die bei Überschuß von SO_2 in Lsg. iben, vergrößern die Leitfähigkeit der Fl. Die Lsgg. von S und SO_3 in SO_2 sen photoelektrische Eigenschaften auf, die sich durch keine chemische Rk. erren lassen, und für die Vf. auch keine Erklärung finden konnte. Die photoelekche Empfindlichkeit dieser Lsgg. äußert sich erst, wenn die Fl. längere Zeit einem konstanten Strom durchflossen wird, u. verschwindet sofort nach Unterchung des Stromes. Die Leitfähigkeit nimmt stets sehr schnell ab, sowie die der Fl. aufgenommene Lichtmenge wächst, und wächst stets etwas langsamer, m sich diese vermindert. Diese Erscheinung wird durch eine Einw. des Lichtes die Substanz der Fl. hervorgerufen, und zwar nur durch die ultravioletten hlen. Vf. führt einige Beispiele an, die zeigen, wie die photoelektrische Emplichkeit sich mit den jeweiligen Bedingungen ändert. (Ann. Phys. [9] **2**. 185—225. tember 1914.) BYK.

Harry Shipley Fry, *Die Elektronenauffassung positiver und negativer Valenzen.* BRUNEL, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 709; C. **1915**. I. 1359.) Vf. ver-

teidigt die Elektronenauffassung der Valenzen gegen die Einwände von BRUNE (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2368—73. Oktober. [17/6.] 1915. Cincinnati. Ohio BYK.

A. Imhof, *Über eine mathematische Beziehung zwischen Verflüssigungstempera turen und Absorptionskoeffizienten der Gase.* Die Mehrzahl der Gase, welche de HENRYschen Gesetz folgen, erfüllen auch die Gesetzmäßigkeit, daß ihre Verflü sigungstemp., die Temp. —100° als Nullpunkt betrachtet, dem Logarithmus d Absorptionskoeffizienten bei 0° und 760 mm Hg-Druck angenähert proportional is (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 124—28. 11/1. [5/11.] 1915. Zürich.) BYK.

E. Salles, *Untersuchungen über ionisierte Gase.* Vf. führt die Resultate ve schiedener Forscher die Diffusion der Ionen betreffend an. Er selbst hat die Unterss. weiter verfolgt und dazu neue Methoden ersonnen, insbesondere hat einen App. zusammengestellt, mit dem man bei höheren Drucken als Atmosphäre druck arbeiten kann. Ferner versuchte er eine größere Genauigkeit der Messunge zu erzielen. Zunächst untersuchte er, ob die Natur der Scheidewand einen Ei fluß auf die Diffusion der Ionen ausübe. Die Messungen, die er mit den dr Metallen: *Stahl*, *Neusilber*, *Messing* vornahm, bestätigten das Ergebnis, das er m einem einfacheren App., der mit Zinn- u. Stahlrohren versehen war, erhalten hatt nämlich, daß die Natur der Scheidewand ohne Einfluß auf den Wert des Diffusion koeffizienten bleibt. Die Diffusionskoeffizienten der Ionen sind bei Atmosphäre druck in Luft, CO_2, O_2, N_2, gemessen worden. Der Diffusionskoeffizient der Ion in Luft und N_2, wurde außerdem bei höheren Drucken als Atmosphärendruck g messen. Ferner ist das genaue Verhältnis $\frac{k}{D}$ der Beweglichkeit zum Diffusion koeffizienten untersucht worden u. dabei ein von LANGEVIN vorgeschlagenes Ver ausgeführt worden, nämlich die Best. dieses Verhältnisses unter Zugrundelegu von Sättigungskurven. Aus den Ergebnissen läßt sich schließen, daß, wenn d Ionisation durch γ-Strahlen hervorgerufen wird, keine Ionen mit mehrfacher Ladu vorhanden sind. (Ann. Phys. [9] **2**. 273—76. Oktober 1914.) BYK.

Zur Bestimmung *der Gasdichte.* Sammelreferat über *Gasdichtemesser.* (Sta u. Eisen **35**. 1250—55. 9/12. 1915.) GROSCHUFF.

Marcel Boll, *Untersuchungen über die photochemische Entwicklung der Ele trolyte.* Vf. gibt eine sehr empfindliche elektrometrische Meßmethode für die Le fähigkeit der Elektrolyte an, mittels derer man leicht reagierende Massen von d Größenordnung 10^{-8} mg nachweisen und jede Art chemischer Rkk.: wie Hydr lysen, durch Katalysatoren beschleunigte oder durch eine äußere Energiezufu vorsichgehende, verfolgen kann. Ein Vorversuch über die Wirkung der total Strahlung auf Lsgg. von *Platinchlorwasserstoffsäuren* lehrte, daß diese photochemisc Rk. bimolekular verläuft, was der Hypothese von LUTHER widerspricht und n der von NERNST aufgestellten Theorie übereinstimmt. Es wird gezeigt, daß d Geschwindigkeit dieser Rk. der einfallenden monochromatischen Strahlung propo tional ist. Daher läßt sich diese Rk. als Grundlage für ein chemisches Aktin meter verwerten, dessen Angaben von der vorgenommenen Rk. vollständig una hängig sind, und das man für einen großen Bereich des Spektrums vom Ge bis zum äußersten Ultraviolett benutzen kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit hän von der absorbierten Strahlung gemäß einer Formel ab, die GROS aufgestellt, ab nicht experimentell bewiesen hatte. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst n einer Exponentialfunktion der Frequenz der einfallenden Strahlung u. steigt ras mit der Temp. an. Die beschriebene Methode wurde auch auf die Zers. v

)xalsäure in Ggw. von *Uranylnitrat* angewandt, wobei besonders die Punkte beachtet wurden, durch die sich die beiden Rkk. unterscheiden. Vf. prüft auch och die neue Theorie von BODENSTEIN (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 329; C. **1914**. 9) über die Geschwindigkeit photochemischer Rkk. und beweist experimentell, aß die in vorliegender Arbeit untersuchten Rkk. sich nicht in dessen allgemeine inteilung einreihen lassen. Das Gesetz des photochemischen Gleichgewichtes wird ırch die Verss. des Vfs. weder bestätigt, noch umgestoßen, da die a priori von INSTEIN geforderten Bedingungen nicht erfüllt sind. Insbesondere besteht zwischen rahlung u. reagierenden Molekülen kein thermodynamisches Gleichgewicht. Bei n untersuchten Beispielen scheint die Strahlung nichts weiter zu bewirken, als aß die Moleküle befähigt werden, als Reaktionskerne aufzutreten; d. h. ihr ıstand wird weniger stabil; der neue Zustand läßt sich jetzt noch nicht genauer äzisieren, aber sobald er erreicht ist, reagieren die Moleküle nach der Zufälligit der Zusammenstöße, also nach den gewöhnlichen Gesetzen der chemischen unkelkinetik. (Ann. Phys. [9] **2**. 5—54. Juli. 226—68. September 1914.) BYK.

Francis C. Frary und **Adolph H. Nietz**, *Das Reduktionsvermögen photographischer Entwickler, gemessen durch ihre Einzelpotentiale.* Vff. setzen die Theorie s Einzelpotentials eines Entwicklers auseinander und führen die Umstände an, lche die Erreichung des Gleichgewichts bei der Messung der betreffenden Potenle verzögern. Die Berechnung des H_2-Partialdruckes, dem der Entwickler tspricht, scheint der einzige Weg zu sein, mittels dessen das absolute oder auch ative Reduktionsvermögen der Entwickler experimentell zugänglich ist. Die so rch Potentialmessung für *Hydrochinon*, *Metolhydrochinon*, *Amidol*, *Thioharnstoff* wonnenen Resultate scheinen vom photographischen Standpunkte aus plausibel. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2246—63. Oktober. [28/7.] 1915. School of Chemistry. Univ. of Minnesota.) BYK.

Francis C. Frary und **Adolph H. Nietz**, *Die Wasserstoffpotentiale von Natriumhydratlösungen und die Dissoziationskonstante des Wassers.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. beobachteten, daß bei Zusatz von Hydrochinon zu einer Lsg. von Natriumcarbonat und Natriumsulfit sich das Wasserstoffpotential derselben um 3 Millivolt änderte. Nach der Richtung der Veränderung war anzunehmen, daß s n dabei ein Natriumsalz des Hydrochinons bildet. Zur genaueren Kenntnis ser Rk. braucht man die H_2-Potentiale von NaOH-Lsgg. Diese wurden für nzentrationen zwischen 1 u. 0,00078 Mol pro Liter bestimmt und unter Heranıung der aus dem Leitvermögen erschlossenen Dissoziation von NaOH und der nzentration der $O\bar{H}$-Ionen die Dissoziationskonstante des W. berechnet. Das d. der Ionenkonzentrationen ergibt sich zu $1{,}76 \times 10^{-14}$ bei 25°, der Wert ist as höher als der im allgemeinen angenommene von $1{,}2 \times 10^{-14}$. (Journ. Americ. m. Soc. **37**. 2263—68. Okt. [28/7.] 1915. School of Chemistry of the Univ. of nesota.) BYK.

Francis C. Frary und **Adolph H. Nietz**, *Die Hydrolyse von Natriumcarbonat in Lösung.* (Vgl. vorst. Reff.) Vff. berechnen auf Grund ihrer Messungen in der gen Arbeit die Hydrolyse des Natriumcarbonats, wobei sie als Hydrolysenstante den Ausdruck $k = \frac{[NaOH][NaHCO_3]}{[Na_2CO_3]}$ ansetzen. Die in eckige Klamn eingeschlossenen Konzentrationen umfassen sowohl den ionisierten wie den tionisierten Anteil. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2268—73. Okt. [28/7.] 1915. ool of Chemistry of the Univ. of Minnesota.) BYK.

Francis C. Frary und **Adolph H. Nietz**, *Die Reaktion zwischen Alkalien un Metol und Hydrochinon bei photographischen Entwicklern.* (Vgl. vorst. Reff.) D Resultate der drei vorangehenden Arbeiten führen zu der Auffassung, daß je nac den Bedingungen Na in ein oder beide Hydroxyle des Hydrochinons eintreten kan Bei Abwesenheit von Sulfit entsteht bei den praktisch bei Entwicklern vorkomme den Konzentrationen Mononatriumhydrochinon. Ein Hydrochinonentwickler kan sich vollständig oxydieren, ohne seinen Alkalititer zu verändern. Bei Abwesenhe von Sulfit scheint sich 1 Mol. Metol mit 3 Mol. NaOH zu verbinden. (Journ. Ameri Chem. Soc. **37**. 2273—79. Okt. [28/7.] 1915. School of Chemistry of the Univ. Minnesota.) Byk.

R. Formhals, *Beitrag zur Erklärung der Entstehung des latenten Bildes b der Belichtung der photographischen Bromsilberplatte.* Vf. nimmt ohne experime tellen Beweis als Ursache der Entstehung des latenten Bildes die Umwandlu von nichtdissoziiertem in dissoziiertes AgBr an. (Chem.-Ztg. **39**. 917. 1/12. 191 Byk.

Anorganische Chemie.

H. B. North und **C. B. Conover**, *Die Einwirkung von Thionylchlorid a Sulfide. Thionylchlorid* reagiert auf Sulfide gemäß der Gleichung:

$$M^{II}S + 2SOCl_2 = M^{II}Cl_2 + SO_2 + S_2Cl_2.$$

Zur Ausführung der Rk. wird das Sulfid mit $SOCl_2$ im geschlossenen Ro auf 150—200° erhitzt. Untersucht ist die Einw. von $SOCl_2$ auf ZnS, CdS, Ag_2 As_2S_3, Sb_2S_3, FeS, CuS, SnS_2 und HgS. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2486 b 1490. November. [1/9.] 1915. New Brunswick. Rutgers College. Dept. of Chen Steinhorst.

H. B. North und **C. B. Conover**, *Zersetzung von Mineralsulfiden und Sulf salzen durch Thionylchlorid.* Analog der vorstehenden Mitteilung ist eine Rei von schwefelhaltigen Mineralien mit Thionylchlorid bei 150—175° im geschmolzen Rohr umgesetzt. Untersucht sind: Bleiglanz, Pyrit, Zinnober, Pyrargyrit, Prous (die Zers. geht sehr langsam vor sich), Argentit (es erfolgt im Gegensatz zu küns lichem Ag_2S keine Umsetzung), Covellit, Boulangerit, Enargit, Markasit, Auripigme Realgar, Stibnit, Sphalerit, Tetrahedrit, Arsenopyrit, Molybdänit und Cobaltit (d beiden letzten Mineralien erleiden keine Zers.). (Amer. Journ. Science, Sillim [4] **40**. 640—42. Dezember 1915. New Brunswick. Rutgers College.) Steinhors

Gilbert N. Lewis und **Elliot Q. Adams**, *Die freie Energie von Stickstoffv bindungen.* (Vgl. Lewis u. Randall, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 458; C. **191** I. 1150.) Vf. berechnet als freie Bildungsenergie bei 298° für NH_3 (gasförm) —4740 cal., für NH_3 (fl.) —3490, NH_3 (in wss. Lsg.) —7130, NH_4OH (in wss. Ls) —63750, $\overset{+}{N}H_4$ —19895, NO (gasförmig) +20850, NO_2 (gasförmig) +13250, N_2 (gasförmig) +25300, $\overline{N}O_3$ —23100, $\overline{N}O_2$ —7410, HNO_2 —11980 cal. (Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 2308—16. Okt. [19/7.] 1915. Chem. Lab. d. Univ. von Californi Berkeley.) Byk.

Hugo Ditz, *Die angebliche Bildung von Persilicat bei der Einwirkung von Lu auf Natriumsilicatlösungen.* Nach der Angabe von Jordis (Chem.-Ztg. **38**. 2 C. **1914**. I. 1155) soll beim Stehen von Alkalisilicatlsgg. an der Luft Persili entstehen. Wie Vf. gefunden hat, gibt Wasserglaslsg., die an der Luft gestand

hat, schon nach 2 Tagen Nitritrk., die mit der Zeit immer intensiver wird, während Rk. auf Wasserstoffsuperoxyd ausbleibt, u. Rk. auf Nitrat erst nach Monaten sehr schwach auftritt. Persilicat ist also offenbar nicht entstanden. Der von JORDIS bei der Zers. der der Luft ausgesetzten Natriumsilicatlsg. mit Salzsäure beobachtete Chlorgeruch der entweichenden Kohlensäure ist daher auch nicht auf die Ggw. von Persilicat zurückzuführen, sondern könnte, von einer etwaigen Verunreinigung des Wasserglases durch Mangan abgesehen, durch die aus der Luft aufgenommenen Stickstoffsäuren verursacht sein. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **92**. 412—18. 6/12. [Okt.] 1915. Prag. Lab. f. Chem.-Techn. anorgan. Stoffe d. Deutschen Techn. Hochschule.) POSNER.

Herbert S. Harned, *Die Wasserstoffionen- und Hydroxylionenkonzentrationen der Lösungen von Salzsäure, Natrium- und Kaliumhydrat bei Gegenwart von Neutralsalzen.* (Vgl. LOOMIS u. ACREE, Amer. Chem. Journ. **46**. 621; C. **1912**. I. 544.) Durch Messungen an der Wasserstoffelektrode zeigt Vf., daß die Konzentration der $\overset{+}{H}$-Ionen in 0,1-n. HCl durch Ggw. von Neutralsalzen erhöht wird. Das gleiche gilt für 0,1-n. NaOH und 0,1-n. KOH. Äquivalente Mengen von Salzen verhalten sich der S. gegenüber nahezu gleich, während bei den Alkalien stärkere individuelle Unterschiede auftreten. Die Resultate sind in Übereinstimmung mit der Berechnung von Flüssigkeitspotentialen nach der Formel von PLANCK. Im Sinne der theoretischen Deutung des Vfs. erhöhen 3 Grammole KCl die $\overset{+}{H}$-Ionenkonzentration einer 0,1-n. HCl von 1,092-n. auf 0,1765-n. Um dies paradoxe Resultat zu verstehen, muß man annehmen, daß die Menge des Lösungsmittels durch den Zusatz von KCl gewissermaßen abnimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2460 bis 2482. Nov. [29/7.] 1915. Philadelphia. JOHN HARRISON Lab. der Univ. von Pennsylvanien.) BYK.

Ernst Jänecke, *Eine kurze Bemerkung zu den Mitteilungen von G. A. Rankin über das ternäre System: Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Siliciumdioxyd.* (Vgl. RANKIN, Ztschr. f. anorg. Ch. **92**. 213; C. **1915**. II. 220.) Da von RANKIN Verss. im Existenzgebiet der Verb. $8CaO \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$, dem Hauptbestandteil (*Alit*) des *Portlandzementklinkers* nicht gemacht wurden, so ist ein Widerspruch zwischen den Verss. des Vfs. Ztschr. f. anorg. Ch. **73**. 200; **74**. 428; **76**. 357; **89**. 355; C. **1912**. I. 689; II. 582; **915**. I. 352) und den von RANKIN nicht vorhanden. Dagegen widerspricht die Zeichnung des Diagramms bei RANKIN in diesem Gebiet der Theorie. (Ztschr. anorg. Ch. **93**. 271—72. 11/11. [18/9.] 1915. Hannover. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Hal Walters Moseley, *Die Erscheinung der Passivität bei Eisenlegierungen verschiedener Zusammensetzung und Struktur.* Proben von Fe sehr verschiedener Zus. und Struktur mit einem Gehalt an C, Si, Mn, S, P können als Anoden in einem elektrischen Stromkreis passiviert werden. Die Stromdichte, bei der der Übergang in den passiven Zustand erfolgt, steht in keiner einfachen Beziehung zur Zus. und Struktur der Proben. Die Natur und Konzentration des Elektrolyten ist von weitgehendem Einfluß auf die Übergangsstromdichte. Der Übergang in den passiven Zustand dürfte allmählich erfolgen, da bei Annäherung der Stromdichte an den kritischen Wert die in Lsg. gehende Menge Fe entgegen dem FARADAYschen Gesetz abnimmt. Bei Stromunterbrechung wurde das anodische Fe sofort wieder aktiv. Die passivierende Stromdichte wächst mit dem Elektrodenpotential der betreffenden Fe-Probe. Im allgemeinen passivieren sich Metalle mit niedrigerer Lösungstension bei geringerer Stromdichte als diejenigen mit höherer Lösungstension. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2326—33. Oktober [12/7.] 1915. Chem. Lab. d. Tulane Univ. von Louisiana, New Orleans.) BYK.

O. de Vries, *Ein chemisches Paradoxon.* Gibt man zu $ZnCl_2$, das man an de Luft zerfließen ließ, *Methylorange*, so färbt es sich rot. Bei Zusatz von verd ($^1/_{10}$-n.) HCl schlägt die Farbe in Gelb um; bei weiterem Zusatz von HCl färb sich die Lsg. rot. Mit *Kongopapier* gibt $ZnCl_2$ eine blaue Färbung; bei Zusat von W. oder verd. HCl schlägt die Farbe in Rot um u. geht bei weiterem Säure zusatz in Blauviolett über. Die Erscheinung erklärt sich folgendermaßen: ZnCl bildet mit Methylorange eine rot gefärbte komplexe Verb.; bei Zusatz von verd HCl wird diese zers., wobei die Ionisation der HCl durch das im Überschuß vor handene $ZnCl_2$ zurückgedrängt wird, so daß erst bei weiterer Zugabe von HCl di echte „Säurefärbung" mit Methylorange auftreten kann. (Chemisch Weekblad **12** 1000—1. 6/11. 1915. Klaten.) SCHÖNFELD.

Joel H. Hildebrand und **Ermon Dwight Eastman**, *Der Dampfdruck von Thalliumamalgamen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 2020; C. **1915**. I. 599. Die experimentelle Anordnung war wesentlich die gleiche wie bei den Bi-Amal gamen. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Zus. läßt sich nicht allein unter der Annahme der bereits bekannten Verb. $TlHg_2$ verstehen. Vielmehr existier daneben wahrscheinlich auch $TlHg_6$. Mit dieser Voraussetzung kann man Über einstimmung der Dampfdrucke mit den Messungen der EMK. von Tl-Amalgamen herstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2452—59. November [3/9.] 1915. Chem Lab. d. Univ. von Californien, Berkeley.) BYK.

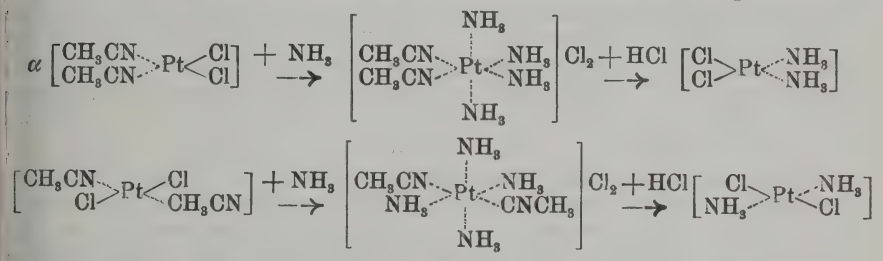
Henry Jermain Maude Creighton und **William Hillis Ward**, *Bestimmung der Löslichkeit von Silbernitrit und sein Dissoziationsgrad in gesättigter Lösung* Vf. mißt die Leitfähigkeit von wss. Silbernitritlsgg. bei 25°. Die Resultate lassen Hydrolyse erkennen. Die Löslichkeit von Silbernitrit wird bei einer Reihe von Tempp. zwischen 1 und 60° bestimmt. Die Abnahme der Löslichkeit durch Zusatz von Silber- oder Nitritionen wird bei 25° gemessen. Danach ergeben äquimolekulare Mengen dieser beiden Ionengattungen die gleiche Löslichkeitserniedrigung. Be rechnungen der Löslichkeit von Silbernitrit bei Ggw. wechselnder Mengen von Silbernitrat zeigen, daß der Dissoziationsgrad von Silbernitrit in gesättigter Lsg erheblich größer ist, als man nach den Leitfähigkeitsmessungen hätte erwarten sollen. Auf Grund der Löslichkeitsbestst. berechnet Vf. einen mittleren Wert von 0,90 für den Dissoziationsgrad von Silbernitrit in gesättigter Lsg. bei 25°. Daraus ergibt sich das Löslichkeitsprod. von Silbernitrit zu $5{,}86 \cdot 10^{-4}$ bei 25°. (Journ Americ. Chem. Soc. **37**. 2333—38. Oktober [14/8.] 1915. SWARTHMORE College Pennsylvanien.) BYK.

S. W. Parr, *Eine säurebeständige Legierung zum Ersatz für Platin bei der Konstruktion von Calorimeterbomben.* Die Legierung, bei deren Herst. sich der Vf von theoretischen Gesichtspunkten leiten ließ, hatte nach mannigfachen Versu schließlich die Zus.: Cu 6,42%, Mn 0,98%, Li 1,04%, W 2,13%, Ni 60,65%, Al 1,09%, Fe 0,76%, Cr 21,07%, Mo 4,67%. Der Rest von 1,2% bestand aus C, Ti B. Zum Erschmelzen der Legierung ist eine Temp. von 1600° erforderlich. (Journ Americ. Chem. Soc. **37**. 2515—20. November [26/7.] 1915. Department of Chemistry d. Univ. von Illinois, Urbana.) BYK.

Organische Chemie.

L. Tschugajew und **W. Lebedinski**, *Über zwei Reihen von komplexen Derivaten des zweiwertigen Platins mit der Koordinationszahl 6.* Die von HOFMANN

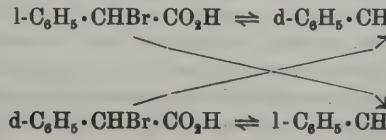
1. BUGGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1771; C. **1907**. I. 1740) beschriebene Verb. $Pt \cdot 2CH_3CN \cdot Cl_2$) haben Vff. durch vorsichtiges Erhitzen in eine isomere Modifikation verwandeln können, welche von ihnen mit β bezeichnet wird, während die ältere Verb. das Vorzeichen α erhält. Diese beiden Isomeren vermögen 4 Mol. NH_3 zu fixieren, und zwar sowohl in wss. Lsg. in der Siedehitze, als auch durch Einw. von fl. NH_3-Gas im Rohr. Man erhält so zwei isomere Chloride ($Pt \cdot 2CH_3CN \cdot 4NH_3)Cl_2$, farblose, in W. ll. Verbb., in denen das Cl völlig ionisiert ist. Charakterisiert wurden diese Körper durch die Chloroplatinite, $(Pt \cdot 2CH_3CN \cdot 4NH_3)PtCl_4$, und Pikrate, $(Pt \cdot 2CH_3CN \cdot 4NH_3)(C_6H_2O_7N_3)_2$. Das NH_3 ist im Mol. der Chloride, $(Pt \cdot 2CH_3CN \cdot 4NH_3)Cl_2$, ziemlich fest gebunden; in der Kälte läßt sich das NH_3 durch Mineralsäuren nicht titrieren, und erst in der Hitze wird das Mol. durch HCl unter gleichzeitiger Abspaltung von 2 Mol. Acetonitril und 2 Mol. NH_3 zers. Man erhält hierbei aus dem α-Chlorid das PEYRONEsche Chlorid, aus dem β-Chlorid das Salz der REISETschen Base II. Es ergeben sich hieraus für die beiden isomeren Chloride und ihre Einwirkungsprodd. folgende stereochemische Konfigurationen:



(C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 563—64. [8/11.* 1915].) DÜSTERBEHN.

Gerald E. K. Branch, *Die freie Bildungsenergie von Ameisensäure.* Vf. untersucht die Zers. von Ameisensäure in CO und H_2O, die sich als reversibel und katalysierbar durch Mineralsäuren ergibt. Das Gleichgewicht zwischen CO und H_2O einerseits, Ameisensäure in HCl-haltigem W. andererseits wurde bei 218 und 326° gemessen, ebenso der Partialdruck von Ameisensäure über einer derartigen Lsg. Hieraus und aus den bekannten freien Energien von CO und H_2O berechnet sich die freie Energie der Ameisensäure bei 298° absol. zu —85200 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2316—26. Oktober [19/7.] 1915. Chem. Lab. d. Univ. von Californien, Berkeley.) BYK.

Alex. Mc Kenzie und **Nellie Walker**, *Versuche über die Waldensche Umkehrung.* Teil X. *Ersetzungsreaktionen bei der l-Phenylbromessigsäure.* (Teil IX: Journ. Chem. Soc. London **103**. 687; C. **1913**. II. 254.) Trotz der großen Beweglichkeit des Broms läßt sich d,l-Phenylbromessigsäure mit Morphin spalten. Bei längerem Stehen einer wss. Lsg. von l-Phenylbromessigsäure entsteht unter starker Racemisierung d-Milchsäure. Die gleichzeitige polarimetrische und acidimetrische Unters. des Vorganges zeigt, daß die Racemisierung schneller als die Ersetzung des Br erfolgt; in 50%ig. Aceton ist der Unterschied noch größer. Die inaktiv gewordene und kein organisches Br mehr enthaltende Lsg. wird aber bei weiterem Stehen schwach rechtsdrehend. Da aber durch Einw. von W. auch l-Milchsäure erhalten werden kann, sind folgende Übergänge möglich:



Die B. der d-Milchsäure kann durch die drei aufeinanderfolgenden Rkk.:

$$\text{I. } l\text{-}C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO_2H + H_2O = HBr + d,l\text{-} + l\text{-}C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$$
$$\text{II. } d,l\text{-} + l\text{-}C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H + HBr \longrightarrow d,l\text{-} + d\text{-}C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO_2H$$
$$\text{III. } d,l\text{-} + d\text{-}C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO_2H + H_2O \longrightarrow d,l\text{-} + d\text{-}C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$$

erklärt werden, wenn die Mechanismen in I. und II. wesentlich voneinander ver schieden sind. Durch starkes wss. NH_3 wird l-Phenylbromessigsäure in d,l- un d-Phenylaminoessigsäure u. d,l- und l-Milchsäure übergeführt; die in Bzl. von NH nicht umgewandelte gebromte S. ist weitgehend racemisiert. Die Einw. von W auf das Na-Salz führt zu einem inaktiven Prod. In Ggw. von Ag-, Hg- und Pb Verbb. entsteht d-Milchsäure, in Ggw. von $CuSO_4$ nur d,l-Milchsäure. Das Na-Sal setzt sich mit $NaOCH_3$ zu d,l- u. l-Phenylmethoxyessigsäure um; aus dem Ag-Sal erhält man ein rechtsdrehendes Prod.

Aus der Lsg. von $^1/_2$ Mol. Morphin und 1 Mol. d,l-Phenylbromessigsäure i Methylalkohol krystallisiert das *Morphinsalz* der l-Säure, $C_{17}H_{19}O_3N\cdot C_8H_7O_2Br$, sw in organischen Fll.; beim Kochen in W. entsteht d,l-Milchsäure. — *l-Phenylbrom essigsäure*, $C_8H_7O_2Br$, Blättchen aus PAe., F. 87—88°, wl. in k. W., ll. in Ä., A Bzl., Chlf., $[\alpha]_D^{13,5} = -147{,}0°$, $[\alpha]^{18,5}_{5461} = -178{,}2°$ (c = 2,0065 in Bzl.) (Jour Chem. Soc. London **107**. 1685—1701. Nov. [3/11.] 1915. St. Andrews. Univ. Dunde Univ. College.) FRANZ.

James Colquhoun Irvine und **James Leslie Auld Macdonald**, *Bildung un Darstellung von Glucosemonoaceton.* Die Kondensation von Glucose und Aceton i Ggw. von HCl führt unmittelbar zum Glucosediaceton, aus dem das Monoacetor derivat durch unvollständige Hydrolyse erhalten werden kann. — Man schütte 65 g Glucose $8^1/_2$ Stde. mit 1200 ccm 1,5%ig. methylalkoh. HCl, läßt 60 Stdn. stehe schüttelt mit $BaCO_3$ und dampft das Filtrat unter vermindertem Druck ein; de Rückstand schüttelt man bei 35° 20 Stdn. mit 700 ccm 0,5%ig. HCl in Aceto entfernt HCl mit Ag_2CO_3, dampft die Lsg. ein und zieht den Rückstand mit s PAe. aus, wobei Glucosemonoaceton und gelegentlich eine feste Lsg. von Glucos mono- und -diaceton zurückbleibt. 40 g reines *Glucosediaceton*, Krystalle aus PAe F. 105—106°, löst man in 850 ccm 0,1%ig. wss. HCl und läßt die Lsg. bei 3 stehen, bis die Drehung konstant wird (etwa $3^1/_2$ Stde.); dem Rückstand der m Ag_2CO_3 neutralisierten und eingedampften Lsg. entzieht Essigester reines *Glucos monoaceton*, $C_9H_{16}O_6$, Krystalle aus W., F. 159—161°, $[\alpha]_D^{20} = -11{,}81°$ (c = 1,041 in W.); schon bei 50° tritt vollständige Hydrolyse durch 0,1%ige HCl ei Glucosemonoaceton läßt sich glatt in *Trimethylglucosemonoaceton* verwandeln, d bei der Hydrolyse einen Zucker liefert, der sich bei der Dest. bei $Kp_{0,15}$ 153° z *γ,ε,ζ-Trimethylglucoson*, $C_9H_{18}O_6$, farbloser Sirup, $[\alpha]_D = -37{,}3°$ (c = 4,159 in A = −15,7° (c = 4,316 in W.), zers.; dieses Verhalten läßt es neben anderen Eige schaften als möglich erscheinen, daß ein Derivat der γ-Glucose (Journ. Chem. So London **107**. 524; C. **1915**. II. 266) vorliegt. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 17 bis 1710. Nov. [1/11.] 1915. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator an St. Leonard. Chem. Unters.-Lab.) FRANZ.

L. Maquenne, *Einwirkung der Saccharose auf die Cuprokaliumlösung.* Nach dem Vf. festgestellt hatte, daß das Reduktionsvermögen der Saccharose gegenüb dem BARRESWILLschen Reagens (Lsg. I. enthält 40 g krystallisiertes Kupfersulf pro l, Lsg. II. 200 g Seignettesalz und 150 g NaOH pro l) sehr rasch mit d Menge an gel. Cu zunimmt, daß es sich hier also um eine Oxydation der Sacch rose durch das Reagens handelt, und daß die Rk. stark durch die Temp. und d Dauer des Erhitzens beeinflußt wird, wählte er für seine Verss. folgende Arbeit

weise. Ein Gemisch von je 10 ccm der beiden Reagenslsgg. wird mit dem zu untersuchenden Zucker u. so viel W. versetzt, daß das Gesamtvolumen der Fl. zwischen 35 und 40 ccm (in der Regel 36,8 ccm) beträgt. Hierauf wird die Fl. in einer starken Flamme innerhalb 90—100 Sek. zum Sieden gebracht, über einer kleinen Flamme 3 Min. im gelinden Sieden erhalten und dann sofort durch fließendes W. abgekühlt. Schließlich wird die nicht reduzierte Cu-Menge auf jodometrischem Wege ermittelt. Die Verss. mit wechselnden Mengen von Saccharose ergaben, daß die Reduktion hier in einer ganz anderen Weise verläuft, als beim Invertzucker. Die Kurve, welche sich ergibt, wenn man die Zuckermengen als Abszissen u. die entsprechenden Reduktionen als Ordinaten einträgt, steigt zuerst sehr rasch, um sich dann einwärts zu biegen, horizontal zu verlaufen und endlich sich nach abwärts zu neigen. So wird durch 10 g reiner Saccharose in 3 Min. weniger Cu reduziert, als durch 5 u. selbst durch 2 g. Wahrscheinlich bilden sich hier komplexe Cu- und K-Sucrate, deren Dissoziationskoeffizienten in dem Maße abnehmen, wie die Zuckermenge wächst. Die Reduktion wird durch das Saccharosemolekül selbst und nicht etwa durch die Prodd. einer eventl. Hydrolyse desselben bewirkt. Bei einer Zuckermenge von 11 g reduziert die reine Saccharose genau 1000 mal, bei einer Menge von 5 g 400 mal, bei einer solchen von 14 g 1500 mal weniger als Invertzucker.

Aus den Kurvenbildern läßt sich folgern, daß der Zucker von einem gewissen Zuckergehalt der Fl. ab eine schützende Wrkg. auf sich selbst ausübt. In ähnlicher Weise wirkt nach den Beobachtungen von SAILLARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 591; C. **1915** II. 1314) der Invertzucker auf die Saccharose. Diese Wrkg. wird wie folgt erklärt. Da die Einw. der reduzierenden Zucker auf das Kupferreagens eine weit raschere ist, als diejenige der Saccharose, wird der Gehalt der Fl. an gel. Cu stark erniedrigt, bevor die Einw. der Saccharose beginnen kann, was eine Verlangsamung der Oxydation des Zuckers im Gefolge hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 617—23. [22/11.* 1915].) DÜSTERBEHN.

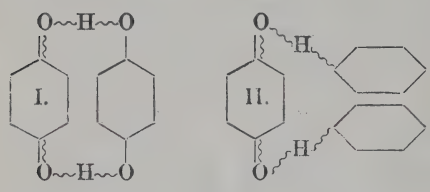
G. Denigès, *Neue Reaktion der Isosulfocyanate.* Die neue Rk. besteht in der B. von *Dithiotrimercurisulfat* (S. 286), die in folgendem Sinne verläuft:

$$2\,CSNM + 3\,HgSO_4 + 4\,H_2O = S_2Hg_3SO_4 + 2\,CO_2 + 2\,NH_3 + 2\,MHSO_4.$$

Man versetzt einige ccm der fraglichen Fl. mit dem gleichen bis doppelten Volumen an Mercurisulfatlsg., schüttelt um, filtriert, wenn nötig, und erhitzt mindestens eine Minute zum schwachen Sieden. Bei Ggw. eines Isosulfocyanats bildet sich eine Trübung, bezw. eine krystallinische Fällung. Die Rk. ist nach einigen Minuten beendigt; bei starker Verdünnung erhitzt man zweckmäßig 4—5 Minuten im sd. Wasserbade. Auf diese Weise lassen sich noch 0,25 mg Isosulfocyansäure in Liter nachweisen. Die Ggw. von Ba-, Sr- und Ca-Salzen stört nicht, da diese Ndd. vorher durch Filtration entfernt werden. Die Fällung erscheint u. Mk. meistens in Form strahlig gruppierter Prismen, bei starker Verdünnung auch wohl in rautenförmigen Gebilden, ähnlich gekreuzten Streitäxten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 380—81. 5.—20/9. [17/8.] 1915.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Siegmund, *Über Chinhydrone.* Nach neueren Unterss. hat sich die alte Regel über die Zus. der Chinhydrone: „Das Chinon addiert 2 Mol. eines einwertigen oder 1 Mol. eines zweiwertigen Phenols," als nicht ganz richtig erwiesen. Es haben sich Ausnahmen von dieser Regel gefunden (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 553; C. **1911**. II. 360), die in der vorliegenden Arbeit beträchtlich vermehrt werden. Es fragt sich nun, ob diese Fälle wirklich Ausnahmen sind, oder ob sie nicht vielmehr die Folgen von noch nicht genügend beachteten Einflüssen bei der

Chinhydronbildung sind. Vf. gibt zunächst eine Übersicht der bisher für die *Chinhydrone* vorgeschlagenen Konstitutionsformeln. Bei der Durchsicht der Literatur zeigt sich, daß in den eigentlichen Chinhydronen (Additionsprodd. von Chinonen mit den zugehörigen Hydrochinonen) auf je einen Carbonylsauerstoff eine Hydroxylgruppe kommt, während ein Abweichen hiervon ausschließlich bei gemischten Chinhydronen beobachtet wurde. Dies scheint nicht nur Zufall zu sein. Bei den eigentlichen Chinhydronen hält sich so zu sagen die Oxydations- und Reduktionskraft der Bestandteile die Wage. Ein gemischtes Chinhydron hingegen kann aus einem Chinon bestehen, das auf das mit ihm verbundene Hydrochinon oxydierend wirkt. Es fragt sich nun, ob das Chinon zuerst oxydierend auf das Hydrochinon einwirkt, und dann die neugebildeten Körper zum gemischten Chinhydron zusammentreten, oder ob zuerst Chinhydronbildung eintritt, und erst bei der Spaltung die gegenseitige Oxydations, bezw. Reduktion stattfindet. Vf. nimmt an, daß das Chinon in dem Bestreben, Hydroxylwasserstoffatome an sich zu nehmen, in jedem Phenol, das es nicht oxydieren kann, einen chinoiden Zustand zu erzeugen sucht, daran aber durch die benzoide Struktur des Phenolmoleküls gehindert wird. Vf. hält daher die nebenstehenden WILLSTÄTTERschen Formeln mit der Auflösung, daß der Chinonsauerstoff an den Hydroxylwasserstoff gebunden ist, für die besten Chinhydronformeln. Die durch Wellenlinien gekennzeichneten Bindungen werden ihrer Natur und Stärke nach von verschiedenen Faktoren abhängig sein. Vor allem von Anzahl, Natur und Stellung von Substituenten in den Kernen der Komponenten, ferner von energetischen Einflüssen, Stellung der Sauerstoffatome und sterischen Hinderungen. Es wären nun noch die vorher erwähnten „Ausnahmen" auf Grund dieser Formeln zu erörtern. Da das hierfür vorliegende Material nicht groß ist, stellt Vf. systematische Verss. über den Einfluß von Substituenten auf die Chinhydronbildung an.



Experimenteller Teil. *Chinhydron aus Toluchinon und Hydrochinon*, $C_{31}H_{30}O_{10} = 2C_6H_3(CH_3)O_2, 3C_6H_4(OH)_2$. Aus den Komponenten in PAe., bezw. Ä. Rotbraune, metallisch glänzende Blättchen, F. 133—135°. — *Chinhydron mit Toluchinon und Resorcin*, $C_6H_3(CH_3)O_2, C_6H_4(OH)_2$. Hellrote Blättchen, Zers.-Punkt 77 bis 78°. — *Chinhydron aus Toluchinon und Brenzcatechin*, $C_6H_3(CH_3)O_2, C_6H_4(OH)_2$. Sehr leicht zersetzliche, dunkelrote Nadeln, F. 50—51°. — *Chinhydron aus Thymochinon und Hydrochinon*, $C_{38}H_{42}O_{10} = 2C_{10}H_{12}O_2, 3C_6H_6O_2$ (nicht, wie bisher angenommen, $C_{16}H_{18}O_4 = C_{10}H_{12}O_2, C_6H_6O_2$). Rote Nadeln, Zers.-Punkt 137°. — *Chinhydron aus Thymochinon und Resorcin.* Rote, sehr wenig beständige Krystalle. Zers. sich bei 43—45°, bei 55° völlig geschm. Die Zus. konnte nicht sicher ermittelt werden. — *Chinhydron aus Thymochinon und Brenzcatechin*, $C_{38}H_{42}O_{10} = 2C_{10}H_{12}O_2, 3C_6H_6O_2$. Rotes Öl. — *Chinhydron aus p-Xylochinon und Hydrochinon*, $C_{20}H_{20}O_6 = C_8H_8O_2, 2C_6H_6O_2$. Rotbraune, monokline oder trikline Nadeln, F. 153 bis 156°. Aus p-Xylochinon u. Resorcin konnte kein Chinhydron erhalten werden. — *Chinhydron aus p-Xylochinon und Brenzcatechin*, $C_8H_8O_2, 2C_6H_6O_2$. Granatrote, monokline Krystalle mit Zwillingsbildungen, F. 87°. — *Chinhydron aus m-Xylochinon und Hydrochinon*, $C_8H_8O_2, 2C_6H_6O_2$. Fast schwarze, in der Durchsicht dunkelrote Blättchen, F. 120—121°. Aus m-Xylochinon und Resorcin konnte kein Chinhydron erhalten werden. — *Chinhydron aus m-Xylochinon und Brenzcatechin*, $2C_8H_8O_2, 3C_6H_6O_2$. Rote Nadeln, F. 44—45°. — *Chinhydron aus o-Xylochinon und Hydrochinon*, $C_8H_8O_2, C_6H_6O_2$. Dunkelrote, grünschimmernde Nadeln, F. 118°. Aus o-Xylochinon und Resorcin wurde kein Chinhydron erhalten. — *Chinhydron aus*

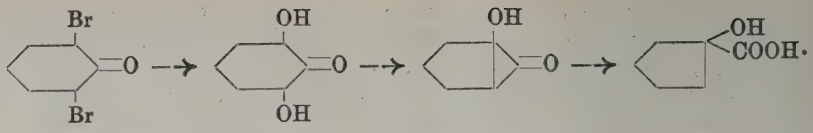
o-Xylochinon und Brenzcatechin. Hellrote Nadeln, F. 60—62°. Die Zus. konnte nicht sicher bestimmt werden. — *Chinhydron aus Toluchinon und Toluhydrochinon*, $C_7H_6O_2, C_7H_8O_2$. Fast schwarze Nadeln, F. 96—97° (korr.). — *Chinhydron aus Thymochinon und Thymohydrochinon*, $C_{10}H_{12}O_2, C_{10}H_{14}O_2$. Dunkelviolette, fast schwarze Krystalle, F. 64°. Aus p-Xylochinon und p-Xylohydrochinon konnte kein Chinhydron erhalten werden.

Chinhydron aus Monochlorchinon und Hydrochinon, $2C_6H_3O_2Cl, 3C_6H_4(OH)_2$. Bronzefarbige Krystalle, F. 123—124°. Aus m-Dichlorchinon und Hydrochinon entstand gewöhnliches Chinhydron (grüne Krystalle, F. 165°). Daneben findet sich in der Mutterlauge das *Chinhydron aus m-Dichlorchinon und m-Dichlorhydrochinon*, $C_6H_2O_2Cl_2, C_6H_4O_2Cl_2$. Braune Nadeln, F. 135°. Auch aus Trichlorchinon u. Tetrachlorchinon entsteht beim Zusammenbringen mit Hydrochinon nur gewöhnliches Chinhydron.

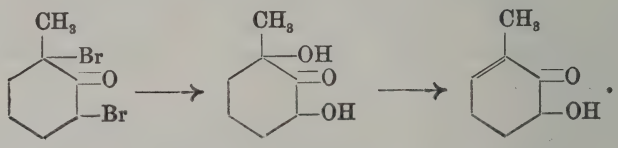
Chinhydron aus Chinon und Gentisinsäure, $C_{20}H_{16}O_{10} = C_6H_4O_2, 2C_7H_6O_4$. Dunkelrote, fast schwarze Nadeln. Zers. sich beim Erhitzen allmählich ohne scharfen F. — *Chinhydron aus Chinon und β-Resorcylsäure*, $C_6H_4O_2, 2C_7H_6O_4$. Zinnoberrote Prismen, ohne scharfen F. Wird über 137° erst farblos, dann schwarz. — *Chinhydron aus Chinon und Protocatechusäure*, $C_6H_4O_2, 2C_7H_6O_4$. Dunkelrote Krystalle, F. 179—180° unter vorheriger Braunfärbung. — *Chinhydron aus Chinon und Orcin*, $C_6H_4O_2, C_7H_8O_2$. Dunkelrote Prismen. Erweicht bei 83—84° unter Zers. Bei 104° völlig geschm. Mit wasserhaltigem Orcin entstehen farnkrautartige Krystalle von der Zus. $C_6H_4O_2, C_7H_8O_2 + H_2O$. Mit Gallussäure oder deren Äthylester gibt Chinon nur gewöhnliches Chinhydron.

Nach diesen Verss. addiert Xylochinon unter dem Einfluß seiner Alkylgruppen doppelt soviel Moleküle Hydrochinon, wie das gewöhnliche Chinon, während Toluchinon und Thymochinon eine Zwischenstellung einnehmen. Bei Toluchinon wird also anscheinend nur das eine Sauerstoffatom durch die benachbarte Methylgruppe beeinflußt, während im Thymochinon nur die Methylgruppe, nicht aber die Isopropylgruppe diesen Einfluß ausübt. Der gleiche Effekt tritt bei gleicher chinoider Komponente durch Einführung einer Carboxylgruppe in die benzoide Komponente ein. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **92**. 342—70. 6/12. 1915.) POSNER.

O. Wallach, *Über eine Methode zur Abwandlung der hexacyclischen Ketone in Cyclopentanone.* (Mitbearbeitet von **Mathilde Gerhardt** und **W. Jessen**.) Die Umwandlung von Pulegondibromid in Pulegensäure, d. h. der Übergang eines hexacyclischen Ringsystems in ein pentacyclisches, ist bisher ohne Analogie geblieben. Die Unters. zeigt, daß man, wenn Dibromketone mit geeigneter Stellung der Bromatome verwendet werden, ziemlich beliebige Sechsringketone in Fünfringverbb. überführen kann. 1. *Überführung von Cyclohexanon in Cyclopentanon.* 10 g Cyclohexanon in 40 ccm Eg. werden in der Kälte mit 10,9 g Brom versetzt. Der Überschuß wird mit SO_2 entfernt und das Gemisch auf Eis gegossen, das ausgeschene Dibromid schüttelt man mit 20 g Kali in 900 ccm W. bei Zimmertemp. durch. Die Rk. ist in einer Stunde beendet. Von dem gebildeten Harz wird abfiltriert. Aus dem alkal. Filtrat wird mit Ä. nur eine geringe Menge eines neutralen Körpers erhalten, desgleichen erhält man durch Extraktion der angesäuerten Fl. nur geringe Säuremengen. Mit Wasserdampf erhält man aus der sauren Fl. eine flüchtige Verb., die wohl das Zwischenprod. $C_6H_8O_2$ (Semicarbazon, F. 230°) darstellt. Durch Eindampfen der alkal. Fl. mit KOH resultiert die *α-Oxycarbonsäure*, $C_6H_{10}O_3$, F. 103—104° (Nadeln aus W.). Die Oxysäure gibt, mit $PbO_2 + H_2SO_4$ (verd.) erwärmt, Zers. in *Cyclopentanon* + CO_2. *Dibenzylidenverb.*, F. 191°, *Semicarbazon*, F. 209—210° (schnell erhitzt 216—217°). Der Reaktionsverlauf ist folgender:



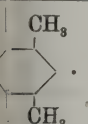
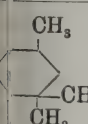
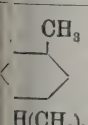
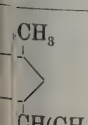
2. *Überführung von 1,2-Methylcyclohexanon in 1,2-Methylcyclopentanon.* Das analog erhaltene Dibromid $C_7H_{10}OBr_2$ hat den F. 42—43°. Bei der Umsetzung mit Kali gelingt es, das erste Prod. zu fassen, durch Wasserdampfdest. der angesäuerten Reaktionsgemisches resultiert eine leicht flüchtige, in W. l., schneeweiße Substanz, die durch Ätherextraktion gewinnbar ist. Aus w. W. mit wenig Methylalkohol lange, farblose Nadeln der Zus. $C_7H_{10}O_2$ vom F. 62—63°. Permanganat gegenüber verhält sich die Verb. stark ungesättigt. Sie besitzt sauren Charakter, ist in NaOH l., mit S. ausfällbar, durch Ä. aus der alkal. Lsg. nur unvollkommen extrahierbar. Silber-, Gold- und alkal. Cuprisalzlsgg. werden stark reduziert, mit $FeCl_3$ auch in sehr verd. wss. Lsg. resultiert eine violettschwarze Färbung. *Semicarbazon*, $C_7H_{10}O{\cdot}N{\cdot}NHCONH_2$, F. 174—175°, zl. Die Verb. könnte als *ungesättigtes Ketol* aufgefaßt werden unter Zugrundelegung folgenden Reaktionsverlaufes, der allerdings noch nicht einwandsfrei feststeht:



Erwärmt man die bei 62—63° schm. Verb. $C_7H_{10}O_2$ mit KOH 2—3 Stdn. auf 130—140°, so entsteht die S. $C_7H_{12}O_3$. Diese S. krystallisiert aus W. in gut ausgebildeten Krystallen vom F. 74—75°, die ein Hydrat der Zus. $(C_7H_{12}O_3)_2 + H_2O$ darstellen. Bei 100° oder im Vakuum wird W. abgespalten, der F. ist dann aber sehr ungenau. Wird die S. mit PbO_2 u. H_2SO_4 destilliert, so resultiert *1,2-Methylcyclopentanon.* Semicarbazon, F. 179—180°. Die Verb. ist identisch mit der aus Campherphoron gewonnenen. Die angegebene Darst. dürfte die beste Gewinnungsmethode für das pentacyclische Keton darstellen.

3. *Überführung von 1,3-Methylcyclohexanon in 1,3-Methylcyclopentanon.* Diese Überführung gelang in analoger Weise. Die Durcharbeitung der bei diesem Übergang sich abspielenden Reaktionsphasen steht noch aus. Das aus dem fl. Dibromid sich bildende Zwischenprod. ist fl. und noch nicht eingehend untersucht. Die S. ist nur schwer in einen krystallisierten Zustand überführbar. Geht man von aktivem Methylcyclohexanon (aus Pulegon) aus, so ist das erhaltene pentacyclische Keton rechtsdrehend, es resultiert leicht die *Dibenzylidenverb.* vom F. aus A. 149 bis 151°. Die entsprechende Verb. aus inaktivem Material (aus m-Kresol) hat den F. 155—156°.

4. *Überführung von 1,4-Methylcyclohexanon in 1,3-Methylcyclopentanon.* Das Dibromid ist fl. Dieses geht beim Schütteln mit KOH bei Zimmertemp. schnell in Lsg. Durch Ätherextraktion resultiert ein Gemisch neutraler Verbb. Die eine ist in A. swl., durchsichtige Prismen vom F. 201—203°, die zweite ist in A. ll. Nadeln vom F. 149—157°. Diese Nebenprodd. sind noch nicht näher untersucht. Die S. erhält man durch Eindampfen der alkal. Lsg. mit KOH. Die S. ist nicht einheitlich, der F. variiert von 94—95, 98—99 und 99—100,5°. Der bei 98—99° schm. Anteil, der auf die Zus. $C_7H_{12}O_3$ stimmt, gibt, mit $PbO_2 + H_2SO_4$ erwärmt, *inaktives 1,3-Methylcyclopentanon*, Semicarbazon F. 185—186°, Dibenzylidenverb.

ndtes xanon →	Dibromid →	Zwischenprod. $C_nH_{2n-4}O_2$ →	Säure $C_nH_{2n-2}O_3$ →	Gewonnenes Cyclopentanon
Kp. 155°	flüssig	flüssig	$C_6H_{10}O_3$ F. 103—104°	C_5H_8O. Kp. 129°
Kp. 164°	$C_7H_{10}OBr_2$ F. 42—43°	$C_7H_{10}O_2$ F. 62—63°	$(C_7H_{12}O_3)_2 + H_2O$ F. 74—75°	$C_6H_{10}O$. Kp. 140°
Kp. 168°	flüssig	flüssig	?	$C_6H_{10}O$. Kp. 144°
Kp. 169°	flüssig	?	$C_7H_{12}O_3$ F. 99—100°	$C_6H_{10}O$. Kp. 144°
 Kp. 181°	$C_8H_{12}OBr_2$ F. α 163—164° β 60—61°	$C_8H_{12}O_2$ F. 71—72°	$C_8H_{14}O_3$ F. 92—93°	$C_7H_{12}O$. Kp. 153°
 Kp. 189°	$C_9H_{14}OBr_2$ F. 90°	$C_9H_{14}O_2$ F. 89—90°	$C_9H_{16}O_3$ F. 88—89°	$C_8H_{14}O$. Kp. 161°
 Kp. 208°	$C_{10}H_{16}OBr_2$ aktiv F. 79—80° inaktiv flüssig	$C_{10}H_{16}O_2$ F. α 82—83° β 36—38°	$C_{10}H_{18}O_3$ F. 100—101°	$C_9H_{16}O$. Kp. 184°
Kp. 220°	$C_{10}H_{16}OBr_2$ aktiv F. 80—81° inaktiv F. 66—67°	$C_{10}H_{16}O_2$ F. α 82—83° β 36—38°	$C_{10}H_{18}O_3$ F. 100—101°	$C_9H_{16}O$. Kp. 184°
 Kp. 221°	$C_{10}H_{16}OBr_2$ F. α 133—134° β ?	$C_{10}H_{16}O_2$ F. 47—48°	?	$C_9H_{16}O$. Kp. 191°

F. 156—157°. Die S. $C_7H_{12}O_3$ sollte als *α-Oxa-methyl-1-cyclopentanoncarbonsäure-3* (s. nebenste Formel) anzusprechen sein, was aber nicht b wiesen ist, da die aus inaktivem 1,3-Methylcycl pentanon über das Cyanhydrat synthetisierte Oxysäure derselben zwar ähnelt, ab keinen so hohen F. hat.

5. *Überführung von Dimethyl-(1,3)-cyclohexanon-5 in Dimethyl-(1,3)-cyclopent non-4.* Das analog erhaltene *Dibromid*, $C_8H_{12}OBr_2$, besteht aus zwei isomeren D bromiden. Die *α*-Form ist in Alkali fast unl., desgleichen in A., woraus Nade vom F. 163—164° erhalten werden. Die in größerer Menge entstehende *β*-For ergibt aus A. Prismen vom F. 60—61°. Durch Behandlung mit KOH erhält m die *Verb.* $C_8H_{12}O_2$ aus W. unter Methylalkoholzusatz, F. 71—72°. Die Verb. gi mit $FeCl_3$ eine intensive Dunkelfärbung, sie wirkt stark reduzierend. Die anal den früheren erhaltene S. $C_8H_{14}O_3$ schmilzt, aus verd. Methylalkohol umkryst lisiert, bei 92—93°. Am besten resultiert die S. durch Erhitzen der Verb. C_8H_{12} mit Kali 1 : 2 im Autoklaven für 2—3 Stdn. auf 140°. Mit PbO_2 + H_2S erhält man unter CO_2-Abspaltung *1,3-Dimethylcyclopentanon-4*, $C_7H_{12}O$, Kp. 152 b 154°, $D.^{17}$ 0,8950, n_D = 1,4330. Das in A. ll. Semicarbazon, welches nicht g krystallisiert, hat den F. 165—166°.

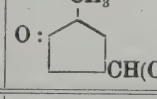
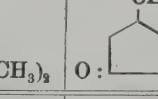
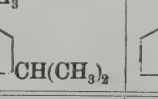
6. *Überführung von Trimethyl-(1,3,3)-cyclohexanon-5* (*Dihydroisophoron*) *in T methyl-(1,3,3)-cyclopentanon.* Als Ausgangsmaterial dient das durch Reduktion na Skita aus Isophoron erhaltene Prod. Beim Bromieren entsteht das schön kryst lisierende Dibromid $C_9H_{14}OBr_2$ vom F. 90°. Mit Kali resultiert die mit Wass dampf flüchtige Verb. $C_9H_{14}O_2$ vom F. 89—90°. Die Verb. gibt mit $FeCl_3$ ei schwarzviolette Färbung und wirkt stark reduzierend. Nebenbei entsteht eine W. swl., nicht krystallisierende S., die Unters. derselben steht noch aus, sow die S. $C_9H_{16}O_3$. Letztere erhält man am besten durch Erhitzen des Zwischenpr $C_9H_{14}O_2$ mit KOH auf 140°. Die S. gibt aus W. borsäureähnliche Blättchen. nach vorherigem Erweichen 88—89°. *Ferrisalz* fast unl., in k. NH_3 l. Mit PbO_2 H_2SO_4 resultiert *Trimethyl-(1,3,3)-cyclopentanon-5*, Kp. 159,5—161°, $D.^{18}$ 0,87 n_D = 1,4330, Mol.-Refr. 37,31 (ber. für $C_8H_{14}O$ = 37,01). Die Verb. riecht sta nach Pfefferminze. *Semicarbazon*, F. 171—173,5°, aus A. gut krystallisierend. I der Oxydation mit Chromsäure liefert das Keton eine *Ketosäure*, $C_8H_{14}O_3$, r gleichem Kohlenstoffgehalt; *Semicarbazon* der Ketosäure, $C_8H_{14}O_3NNHCONH_2$, F. 168—169°.

7. *Überführung von Menthon in Dihydrocampherphoron* [*Methyl-(1)-isoprop (3)-cyclopentanon-(2)*]. Aus dem krystallisierten Menthondibromid resultiert m 4%ig. KOH (zeitweilig angewärmt) ein Gemisch von $C_{10}H_{16}O_2$. Durch fraktionie Krystallisation ist das mit Wasserdampf rektifizierte Gemisch trennbar. *α-Ve* $C_{10}H_{16}O_2$. Rein in k. Methylalkohol und Ä. nicht ll., aus 2 Teilen Methylalkoh völlig rein herstellbar. F. 82—83°. Nadeln oder Prismen, die an krystallisier Menthol erinnern, Kp. 233—234°. Die feste Verb. ist fast geruchlos, die Dämp riechen stechend und erinnern an Menthol. Gegen Permanganat ungesättigt. W. wl., ll. in NaOH (verd.). *β-Verb.* $C_{10}H_{16}O_2$. Die Verb. ist wegen der grot Löslichkeit schwer zu reinigen und von der *α*-Verb. zu trennen. Aus Meth alkohol dicke Prismen, F. 36—38°. Stark riechend und leicht verdunstend. Be Lagern scheint Umwandlung in die *α*-Modifikation vor sich zu gehen. In M Methylalkohol und NaOH bedeutend leichter l. als die *α*-Form. Wirkt st reduzierend auf Silber- oder alkal. Cuprisalzlsgg. — Erwärmt man die Verbb. $C_{10}H_{1}$ auf 140° mit KOH, so wird *Methyl-(1)-isopropyl-(3)-α-oxycyclopentancarbonsäu* $C_{10}H_{18}O_3$, gebildet. Nebenbei entstehen fl. saure Anteile. Die Reinigung der erfolgt durch Krystallisation aus Bzl.-Lg., Vakuumdest. und Krystallisation a

iel h. W. F. der reinen S. 100—101°. Die S. ist farblos, in k. W. swl., mit Wasserdampf wenig flüchtig. *Silbersalz* in W. l. Das Keton *Dihydrocampherphoron* (*Dihydropulegenon*), $C_9H_{16}O$, resultiert durch Mischen des Kaliumsalzes der orstehenden S. in wss. Lsg. mit überschüssigem Permanganat; nach dem Ansäuern wird mit Wasserdampf destilliert. Kp. 184—185°, D.^{19} 0,890, $n_D = 1{,}4410$, Mol.-Refr. 41,54. *Semicarbazon*, F. 198—199°. Die *Ketosäure*, erhalten durch Oxydation des Ketons, gibt die Semicarbazonsäure vom F. 163° und die Oximsäure vom F. 75—76°.

8. *Überführung von Tetrahydrocarvon* (*Carvomenthon*) *in Dihydrocampherphoron.* Je nachdem man von aktivem oder inaktivem Keton ausgeht, erhält man das aktive *Dibromid*, $C_{10}H_{18}OBr_2$, vom F. 80—81°, oder das inaktive *Dibromid*, $C_{10}H_{16}OBr_2$, vom F. 66—67°. Dem Dibromid ist die Konstitution eines *Dibrom-(1,3)-menthanons-(2)* zuzuschreiben. Die beiden Dibromide geben die gleichen Umwandlungsprodd. wie die Menthondibromide (s. o.).

9. *Überführung von Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanon-5 in Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon-5.* Das Ausgangsmaterial ist nach LIEBIGs Ann. **397**. 210; **1913**. I. 1882 erhalten. Bei der Bromierung entstehen Gemische, die nicht völlig getrennt werden konnten, es ist daher diese Unters. nur als orientierend zu betrachten. Das Gemisch enthält einen in A. swl. Anteil, der als *α-Dibromid*, $C_{10}H_{16}OBr_2$, anzusprechen ist. Aus Essigester farblose, durchsichtige Prismen vom F. 133—134°. Das Hauptprod. stellt das *β*-Dibromid dar. Das Dibromidgemisch (oh) gibt, mit KOH geschüttelt, eine Umwandlung der *β*-Verb. Das *α*-Dibromid bleibt unverändert zurück. Durch Wasserdampfdest. der alkal., dann angesäuerten Lsg. sultiert das Zwischenprod. $C_{10}H_{16}O_2$ vom F. 47—48°. Die Verb. geht beim Stehen ich im Exsiccator in ein gelbes Öl über. Durch Ausäthern des sauren Destillationsckstandes erhält man eine leicht krystallisierende S. $C_{10}H_{18}O_4$, aus Eg. glänzende ättchen vom F. 148—149°, swl. in W., aus A. oder Ä. schlecht krystallisierbar. ahrscheinlich liegt eine *Dioxysäure* vor, die vielleicht aus einem nebenbei gebildeten Tribromid entstanden ist. *Silbersalz*, $C_{10}H_{17}O_4Ag$. Erwärmt man das wischenprod. $C_{10}H_{16}O_2$ mit KOH auf 140°, so resultiert die S. $C_{10}H_{18}O_3$, die, mit MnO_2 und H_2SO_4 erwärmt, *Methyl-1-isopropyl-3-cyclopentanon-5*, $C_9H_{16}O$, ergibt. Kp. 191—192°, D.^{16} 0,8881, $n_D = 1{,}4430$. *Semicarbazon*, F. 150—151°, krystallisiert sehr gut. *Oxim*, F. 91—92°. Es sind somit alle vom *Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentan* ableitbare Ketone bekannt. Deren Eigenschaften sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich. Die Kpp. fügen sich den früher (LIEBIGs Ann. **397**. 182; **1913**. I. 1880) nachgewiesenen Gesetzmäßigkeiten.

			
K.	191—192°	186—187°	184—185°
D.	0,8881 (16°)	0,8850 (20°)	0,8875 (20°)
n.	1,4430	1,4392	1,4400
Semicarbazon, F. . .	150—151°	179°	193—195°
Oxim, F.	91—92°	66°	77—78°

(Ber. chr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1915**. 244—63. 17/7. 1915. Göttingen. Univ.-Lab.) STEINHORST.

Eyvind Boedtker, *Über die Benzalmenthone.* Bei der Nachprüfung der WALLACHschen Angaben hat MARTINE dem Kondensationsprod. aus Menthon und Benzaldehyd in Ggw. von HCl die Formel I. zuerteilt. Vf. hat die Konstitution

dieses *Benzalchlormenthons*, F. 140°, sicherzustellen versucht, indem er 25 g des letzteren mit 500 g Bzl. und 5 g $AlCl_3$ bei gewöhnlicher Temp. in Rk. brachte. Als Hauptprod. wurde hierbei ein *Menthodiphenylmethan* vom F. 159° erhalten, welches sich als identisch mit dem vom Vf. früher aus C_6H_5MgBr und Benzalmenthon erhaltenen Prod. vom F. 160,5—161,5° erwies, während als Nebenprodd. ein stereoisomeres Menthodiphenylmethan vom F. 135—136° und Benzalmenthon entstanden. Hieraus geht hervor, daß das obige Benzalchlormenthon von WALLACH u. MARTINE die Konstitution II. besitzen muß, also ein *Menthophenylchlormethan* ist.

I. $C_8H_{16}<\begin{matrix}CCl\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ CO\end{matrix}$ II. $C_8H_{16}<\begin{matrix}CH\cdot CHCl\cdot C_6H_5\\ CO\end{matrix}$ III. $C_8H_{16}<\begin{matrix}CH\cdot CH<\begin{matrix}NHOH\\ C_6H_5\end{matrix}\\ CO\end{matrix}$

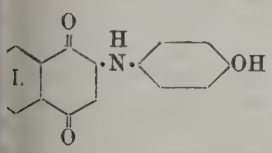
Das bei der Kondensation von Menthon mit Benzaldehyd in Ggw. von HCl als Nebenprod., oder wenn bei der Kondensation nicht genügend gekühlt wird, als Hauptprodukt entstehende chlorhaltige Öl, welches offenbar Stereoisomere des krystallinischen Prod. II. enthält, ist weder zum Krystallisieren zu bringen, noch läßt es sich im Vakuum ohne Zers. destillieren. Das Öl enthält noch geringe Mengen des Isomeren II. vom F. 140°, von dem es durch längeres Erhitzen auf 120° befreit werden kann. Durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge am Rückflußkühler wird das ölige Prod. in ein neues Isomeres des Benzalmenthons, das *α-Benzalmenthon*, verwandelt. Gelbes Öl, $Kp._{12}$ 189°, erstarrt nicht bei —18°, $D.^{19}_4$ 1,0105, n_D^{20} = 1,5403, Mol.-Refr. 75,2, ber. 74,9, $[\alpha]_D^{21}$ = —82° 23′ (in Bzl.). Bildet mit Hydroxylamin das gleiche Additionsprod. III. vom F. 160°, welches WALLACH, SEMMLER und MARTINE aus einem öligen Benzalmenthon erhalten haben. Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ in Acetonlsg. in der Hauptsache Benzoesäure, *α,α′-Methylisopropyladipinsäure*, F. 105—106°, u. *α-Isopropylglutarsäure*, F. 95—96°, beim Kochen mit konz., alkoh. Kalilauge Menthon, Benzoesäure u. Benzylalkohol. Bei der Einw. von C_6H_5MgBr entsteht ein isomeres *Menthodiphenylmethan* vom F. 156—157°. — Das von MARTINE durch Erhitzen des Prod. II. über 160° enthaltene ölige Benzalmenthon ließ sich nur durch Erhitzen im Vakuum auf 200° und wiederholte Rektifikation völlig von Chlor befreien. Das Prod. bildete dann ein hellgelbes Öl vom $Kp._{15}$ 192—195°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 371 bis 380. 5.—20/9. [21/8.] 1915. Christiania. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Noelting und **A. Kempf**, *Über einige Farbenreaktionen der Triphenylmethanderivate. Phenyldi-o-* u. *Phenyldi-p-methoxykresylcarbinol*, erhalten durch Oxydation der entsprechenden, von FEUERSTEIN u. LIPP beschriebenen Leukoderivate mittels PbO_2 in essigsaurer Lsg., lösen sich in konz. H_2SO_4 mit roter, bezw. bordeauxroter Farbe. Der erstere Farbstoff färbt tannierte Baumwolle mit intensiv roter Farbe, während der letztere nicht färbt. — Das *Dianisylphenylcarbinol*, $C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4OCH_3)_2$, verhält sich fast wie das Trianisylcarbinol, färbt aber tannierte Baumwolle mehr orangerot. — Vff. teilen nicht die Ansicht von v. BAEYER u. VILLIGER, wonach die Fähigkeit der Triphenylmethanderivate, mit konz. H_2SO_4 Färbungen zu geben, von einer Carbinolbildung durch die oxydierende Wrkg. der H_2SO_4 herrührt. — Löst man die Monosalze des Malachitgrüns, Fuchsins, Krystallvioletts u. anderer basischer Carbinole in konz. H_2SO_4, so erhält man bei allen diesen Verbb. die gleiche Orangefärbung, wie mit dem Triphenylcarbinol selbst. Ebenso beeinflußt die Einführung von NH_2-, NHR- u. NR_2-Gruppen in das Triphenylmethan dessen Verhalten gegenüber konz. H_2SO_4 nicht; alle diese Leukobasen lösen sich in konz. H_2SO_4 farblos auf. — Diejenigen Triphenylmethanfarbstoffe, welche lediglich OH-Gruppen enthalten, lösen sich, ebenso wie diejenigen, welche zugleich OH- und

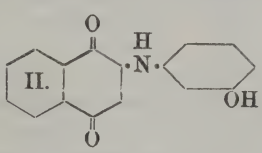
basische Gruppen enthalten, in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. Die entsprechenden Leukobasen werden von konz. H_2SO_4 farblos aufgenommen. Nur wenn mehrere OH-Gruppen in demselben Benzolkern enthalten sind, macht sich eine Färbung mit konz. H_2SO_4 bemerkbar. — Die sich vom Protocatechu- und p-Protocatechualdehyd ableitenden Leukobasen, $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, lösen sich in konz. H_2SO_4 mit mehr oder weniger intensiv gelber Farbe. — Die sich vom Pyrogallolaldehyd ableitende Leukobase, $(OH)_3C_6H_2 \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, endlich löst sich in konz. H_2SO_4 mit ziemlich intensiv gelber Farbe. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 385—89. 5.—20/10. [5/9.] 1915.) DÜSTERBEHN.

Emil Grossmann, *Über die Einwirkung der drei isomeren Aminophenole auf α-Naphthochinon.* Bei der Einw. von Aminobasen auf Chinone sind in der Naphthalinreihe bisher nur vereinzelte Fälle von Anilbildung, nämlich in der β-Naphthochinonreihe, bekannt. In der α-Naphthochinonreihe sind nur Monoanilide bekannt. Bei der Einw. von Aminophenolen auf gewöhnliches Benzochinon war bei m- oder p-Stellung die B. von Dianiliden beobachtet worden, während bei o-Stellung das Aminophenol durch das Chinon oxydiert wird, so daß Basen durch Zusammentritt mehrerer Moleküle Aminophenol entstehen. Entgegen diesem Befund hat Vf. bei der Einw. der Aminophenole auf *α-Naphthochinon* gefunden, daß in allen drei Fällen, also auch beim o-Aminophenol, nur die Monanilide entstehen.

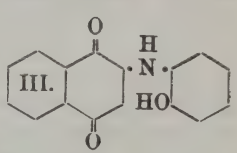
Experimenteller Teil. *p-Oxy-2-anilido-α-naphthochinon*, $C_{16}H_{11}O_3N$ (I.). Aus 2 Mol. α-Naphthochinon und 1 Mol. p-Aminophenol in sd. A. Dunkelrote Nadeln aus A. oder Nitrobenzol, F. 225°, unl. in W. oder PAe., zll. in A., Ä., Bzl., in Alkalien und Alkalicarbonaten mit azurblauer, in konz. SS. mit kirschroter Farbe. Wird durch SO_2, $SnCl_2$, $TiCl_3$ zu einer Leukoverb. reduziert, die nicht isoliert werden konnte. Läßt sich mit $TiCl_3$ u. Safranin E als Indicator titrieren. — *Methyläther des p-Oxyanilido-α-naphthochinons*, $C_{10}H_5O_2NHC_6H_4OCH_3$ (analog I.). Aus α-Naphthochinon und p-Anisidin in sd. A. Rote Nadeln aus A., F. 158°, zll. in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln außer W. und PAe., unl. in wss. Alkalien, blauviolett l. in alkoh. Lauge. — *Äthyläther des p-Oxyanilido-α-naphthochinons*, $C_{10}H_5O_2NHC_6H_4OC_2H_5$ (analog I.). Aus α-Naphthochinon u. p-Phenetidin in sd. A. Tiefrote Nadeln aus A., F. 264°. Rotviolett l. in alkoh. Kalilauge. Kirschrot l. in



I.



II.



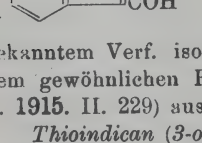
III.

konz. H_2SO_4. — *Diacetylverb. des p-Oxyanilido-α-naphthochinons*, $C_{20}H_{15}O_5N$ (analog I.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4. Ziegelrote, mkr. Nadeln, F. 170°, unl. in W. und PAe., wl. in A. und Ä. Hellgelb l. in Aceton, orangerot in Eg. und Chlf., kirschrot in konz. SS., blau in alkoh. Kalilauge. — *Oxy-2-acetanilido-α-naphthochinonäthyläther*, $C_{20}H_{17}O_4N$ (analog I.). Aus dem Äthyläther des p-Oxyanilido-α-naphthochinons beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4. Himbeerroter, krystallinisches Pulver, F. 175°, zwl. in A. u. Ä., in Eg. Blau l. in alkoh. Kalilauge. — *Benzoylverb. des p-Oxyanilido-α-naphthochinons*, $C_{33}H_{15}O_4N$ (analog I.). Aus p-Oxyanilido-α-naphthochinon mit Benzoylchlorid u. Pyridin. Hellrote, prismatische Stäbchen aus Eg., F. 210°, unl. in W., wl. in A. und Ä., zll. in Eg., unl. in wss. KOH, blau l. in alkoh. KOH, kirschrot in konz. H_2SO_4.

m-Oxy-2-anilido-α-naphthochinon, $C_{16}H_{11}O_3N$ (II.). Aus α-Naphthochinon und

m-Aminophenol in sd. A. Dunkelviolette Nadeln aus A., F. 242°, l. in A., Chlf Eg., wl. in Ä., unl. in W. Blau l. in Kalilauge, kirschrot in konz. H_2SO_4. – *Methyläther*, $C_{17}H_{12}O_3N$ (analog II.). Aus α-Naphthochinon u. m-Anisidin in sd. A Hellrote Nadeln, F. 172°. Blutrot l. in A., Eg., Chlf., orangerot in Bzl. und Salz säure, hellgelb in Ä., kirschrot in H_2SO_4, rotviolett in alkoh. KOH. — *Äthyläther* $C_{18}H_{15}O_3N$ (analog II.). Aus α-Naphthochinon u. m-Phenetidin in sd. A. Dunke rote, spitze Nadeln aus A., F. 195°. — *Benzoylverb.*, $C_{23}H_{15}O_4N$ (analog II.). M Benzoylchlorid u. Pyridin. Dunkelrote, prismatische Nadeln aus Eg., F. 208°, un in W., wl. in A. und Ä. Blau l. in alkoh. Kalilauge. — *o-Oxyanilido-α-naphth chinon*, $C_{16}H_{11}O_3N$ (III.). Aus α-Naphthochinon u. o-Aminophenol in h. A. Dunke violette, fast schwarze Krystalle aus A., F. 205°, ll. in A., zll. in Ä. Grüngelb in wss. Alkali, azurblau in alkoh. KOH, rotviolett in Ammoniak u. Alkalicarbona rotviolett in H_2SO_4, hellrot in Salzsäure. Ziemlich beständig gegen Reduktion mittel. — *Methyläther*, $C_{17}H_{13}O_3N$ (analog III.). Aus α-Naphthochinon und o-An sidin. Dunkelrote Nadeln, F. 146°, zll. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in ws Kalilauge, blau l. in alkoh. KOH. — *Äthyläther*, $C_{18}H_{15}O_3N$ (analog III.). Au α-Naphthochinon und o-Phenetidin in sd. A. Hellrote Nadeln, F. 152°. (Journ. prakt. Ch. [2] **92**. 370—90. 6/12. 1915. Wien. Lab. f. Chem. Techn. organ. Stof d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Erwin Schwenk, *Verhalten des 3-Oxythionaphthens (Thioindoxyls) im Orga nismus und über das Thioindican.* Die chemische Verwandtschaft des *3-Oxythi naphthens* (s. nebenst. Formel) mit dem Indoxyl (u. α-Napl thol) gibt sich, wie erwartet wurde, auch physiologisch z erkennen, da es in die dem Indican entsprechende Äthe schwefelsäure und zu einem kleinen Teil in eine gepaar Glucuronsäure übergeführt wird. Das aus dem Harn na bekanntem Verf. isolierte Thioindican wurde mit solchem verglichen, das analo dem gewöhnlichen Harnindican (SCHWENK u. JOLLES, Biochem. Ztschr. **69**. 46 C. **1915**. II. 229) aus Oxythionaphthen und Chlorsulfonsäure bereitet wurde.

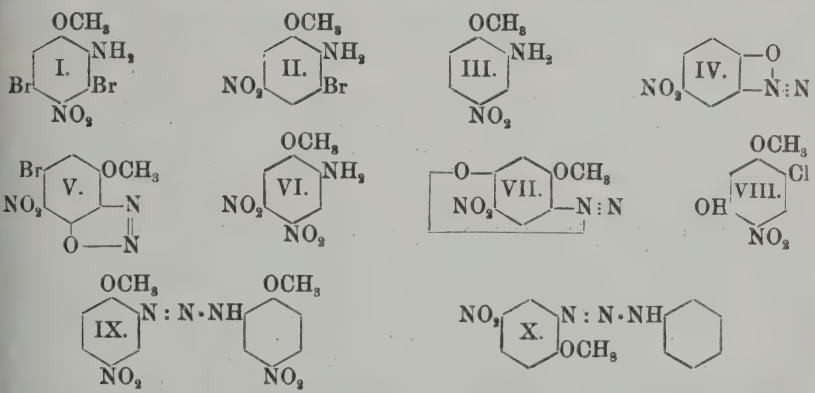


Thioindican (3-oxythionaphthenschwefelsaures K), $C_8H_5S_2O_4K$, krystallisiert w Harnindican, in W. etwas schwerer l., färbt sich im Capillarrohr von 180° ab ro schmilzt unscharf bei 225°; gegen hydrolysierende Einflüsse scheint es widerstand fähiger als gewöhnliches Indican. Bei Oxydation nach OBERMAYER weinrote Chl Ausschüttlung mit starker, gelber Fluorescenz, entsprechend Lsgg. von Thioindig In reinem Zustande wenig lichtempfindlich, bei Ggw. von Lichtkatalysatoren i Lichte leicht zersetzt. — *Thioindoxylglucuronsäure*, $C_8H_5SO \cdot C_6H_8O_6K$. Nadeln a W., F. 199—200° (Zers.), $[\alpha] = -66{,}12°$ (0,65% in W.). Reduziert nicht direk Orcinrk. stark, Naphthoresorcinprobe schwach, bei OBERMAYERscher Rk. schö weinrote Nuance. (Biochem. Ztschr. **72**. 383—91. 20/1. 1916. [1/11. 1915.] Berli Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therapie.) SPIEGEL.

E. Noelting und **F. Steimle**, *Versuche zur Darstellung von den Indazol ähnlichen Körpern mit geschlossener Kette aus den nitrierten und bromnitriert o-Anisidinen.* Um festzustellen, ob die Diazoverbb. der substituierten o-Anisidin bei ihrer Zers. Analoga der Indazole liefern, bezw. ob die entsprechenden Diaz aminoverbb. beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in derartige ringförmige Verb übergehen, haben Vff. eine Reihe von substituierten o-Anisidinen in dieser Hi sicht untersucht. Die erwarteten Analoga des Indazols bildeten sich nicht. *Dibromnitro-o-anisidin-1,2,4,3,5*, $C_7H_6O_3N_2Br_2$ (I.), aus 20 g Nitro-o-anisidin-1,2 und 40 g Brom in Eg.-Lsg., orangegelbe Blättchen aus A., F. 102°, swl. in W ll. in A. Acetat, gelbliche Nadeln, F. 182°, fast unl. in W., ll. in A. — *Mon*

bromnitro-o-anisidin-1,2,5,3, $C_7H_7O_3N_2Br$ (II.), aus 20 g Nitro-o-anisidin-1,2,5 und 20 g Brom in Eg.-Lsg. und Zers. des gebildeten Bromhydrats mit W., gelbe Krystalle aus A., F. 140—141°. Acetat, $C_9H_9O_4N_2Br$, weiße Nadeln, F. 204—205°, swl. in sd. W., ll. in A. und Eg. Die wss. oder alkoh. Lsg. des Acetats färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge intensiv gelb. Auch das Acetat des obigen Dibromids gibt diese, auf der B. eines Salzes $-NK\cdot C_2H_3O$ beruhende Rk., wenn auch in geringerem Maße.

Die Diazoverb. des *Nitroanisidins-1,2,4* (III.) scheidet in verd.-schwefelsaurer Lösung in der Kälte ohne Entw. von N allmählich rotbraune Nadeln des von P. Griesz aus Nitroaminophenol dargestellten *Diazonitrophenols*, $C_6H_3O_3N_3$ (IV.), explodiert bei 118° ab. Dasselbe Prod. entsteht in geringer Menge beim Erhitzen der Diazolsg., wobei der größte Teil des N entweicht. Das aus dem Diazonitrophenol durch Behandeln mit Cu_2Cl_2 in salzsaurer Lsg. erhältliche *Chlornitrophenol* schm. bei 110°, das korrespondierende *Chlornitroanisol* bei 85°. Das Diazonitrophenol liefert mit β-Naphtholsulfosäure-2,6 einen schmutzig rötlichbraunen Farbstoff, welcher bei der Behandlung mit $K_2Cr_2O_7$ in einen bräunlichschwarzen übergeht, während die Diazolsg. des Nitroanisidins einen bläulichroten Farbstoff liefert, welcher gegen kurze Einw. des $K_2Cr_2O_7$ beständig ist. Bei der Diazotierung in Eg.-Lsg. bildet das Nitroanisidin stets die Diazoaminoverb. Diazotiert man aber in Eg.-Lsg. in Ggw. von H_2SO_4, so erhält man eine Diazolsg.. welche in der Kälte völlig beständig ist, in der Hitze aber sämtlichen N entwickelt.



Die Diazoverb. des *Dibromnitroanisidins-1,2,4,3,5* (I.) scheidet in schwefelsaurer oder Eg.-Lsg. in der Kälte orangegelbe Krystalle eines *Monooxydiazobromnitroanisols*, $C_7H_4O_4N_3Br$ (V.), F. 189°, ab, explodiert einige Grade höher. Gibt mit β-Naphtholsulfosäure-2,6 einen chromierbaren Farbstoff.

Die Diazoverb. des *Nitroanisidins-1,2,5* (VI.) scheidet in schwefelsaurer Lsg. in der Kälte einen braunen Körper ab, offenbar eine Oxyazoverb., entstanden durch Einw. der noch unzers. Diazoverb. auf Nitroguajacol. Die essigsaure Diazolösung entwickelt in der Hitze den gesamten N. — Die Diazoverb. des *Monobromnitroanisidins* (II.) setzt in schwefelsaurer und Eg.-Lsg. in der Hitze den gesamten N in Freiheit, während sie in der Kälte lange Zeit völlig unverändert bleibt. — Das *Dinitroanisidin-1,2,4,5* (VI.) bildet beim Diazotieren in Eg.-Lsg., wie Meldola bereits beobachtet hat, unter Ersatz der in 5-Stellung befindlichen Nitrogruppe gegen OH das Diazophenol VII. Durch Behandeln der Diazolsg. mit einer salzsauren Cu_2Cl_2-Lsg. entsteht die *Verb.* $C_7H_6O_4NCl$ (VIII.), schwach gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 93°, zl. in sd. W., ll. in A. und Eg., leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Das K-Salz ist orangerot, das Na-Salz orangegelb.

Diazonitroanisolnitroanisid, $C_{14}H_{13}O_6N_3$ (IX.), durch Diazotieren von Nitroa sidin-1,2,4 in Eg.-Lsg., gelbe, mkr. Prismen aus A. und Chlf., F. 205° unter Zer swl. in A., leichter in Chlf., ll. in Nitrobenzol, bildet rotbraune, durch W. ze Alkalisalze. — *Diazonitroanisolanilid*, $C_{13}H_{12}O_2N_3$ (X.), durch Diazotieren des Nitr anisidin-1,2,4 in schwefelsaurer Lsg. u. Versetzen der Diazolsg. mit Na-Acetat u Anilin in essigsaurer Lsg., orangegelbe Nadeln aus sd. A., F. 123°, ll. in sd. A bildet rotbraune, durch W. zers. Alkalisalze. — Beide Diazoaminoverbb. spalt beim Erhitzen mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid den gesamt Stickstoff ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 389—99. 5.—20/10. [5/9.] 191

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Hans Molisch, *Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze. I. Über einen lei krystallisierenden Gerbstoff in Dionaea muscipula.* Behandelt man frische Fläch oder Querschnitte der Blattspreite, des Blattstiels oder der Wurzel von *Diona muscipula* mit Glycerin oder konz. Zuckerlsg., so bilden sich in und auf dem Gewe Krystalle in reichlicher Menge. Die Krystalle sind einzeln farblos, in größe Menge und bei stärkerer Vergrößerung, im durchfallenden Licht betrachtet, schmutz bräunlich. Die Krystalle entstehen auch, wenn man Schnitte in Chlf.-Dampf sterben läßt, beim Erhitzen unter dem Deckglas in W. bis zum Sd., bei Behan lung mit SS. usw. Die Krystalle stellen einen *gerbstoff*artigen Körper dar. färben sich mit $FeSO_4$-Lsg. dunkelblau; durch 1%ige $AuCl_3$-Lsg. werden schwarzblau gefärbt; mit Überosmiumsäure werden sie geschwärzt. Legt man d Schnitt auf den Objektträger, hält ganz kurze Zeit über NH_3, bettet in W. ein u betrachtet ihn u. Mk., so sieht man in den Zellen einen bräunlichgelben Nd. e stehen. Ähnlich verhalten sich die Zellen in 1%ig. Kaffein- oder Antipyrinl (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **33**. 447—51. 25/11. [16/10.] 1915.) SCHÖNFELD

J. Pollak, *Über Diastasepräparate und deren praktische Anwendung.* Vf. örtert zunächst, daß mit der Entdeckung der Zymase durch BUCHNER die Enzy forschung aus der rein physiologischen oder biologischen Betrachtung auch in chemische einlenkte, und daß wir heute in der Lage sind, den Vorgang der B brauerei in rein chemischem Sinne zu erklären. Weiterhin bespricht Vf. sammenfassend die industrielle Verwendung diastatischer Präparate, insbesond in der Textilindustrie zur Entfernung der Schlichte aus den Geweben nach V endung des Spinnvorganges und in der Bäckerei. (Österr. Chem.-Ztg. **18**. 209— 15/12. [4/12.*] 1915.) RÜHLE

R. J. Wagner, *Wasserstoffionenkonzentration und natürliche Immunität Pflanzen.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf., der schon früher (Zentralblatt. f. Bakter Parasitenk. [II] **42**. 613; C. **1915**. I. 614) auf Erhöhung der Acidität bei Kartof nach Infektion hingewiesen hat, bestimmte systematisch die H-Ionenkonz. bei ei Reihe von Pflanzen vor und nach Infektion nach der Indicatorenmethode SÖRENSEN. Als geeigneter Indicator für die in Betracht kommenden Kon trationen erwies sich Lacmosol, nach HÖTTINGER dargestellt. Versuchspflan waren Sinapis alba, Brassica oleofera, Sempervivum Hausmannii u. Solanum t rosum (auch Knollen für sich), zur Infektion dienten bei den beiden ersten Pse monas campestris Smith, bei Sempervivum Bacillus vulgatus L. und N. und Solanum der Bacillus phytophtorus, der frisch aus Kartoffelknollen gezüchtet mit dem von APPEL identisch war.

Sofort nach der Infektion ist die Acidität verringert, dann steigt sie gle

zeitig mit den ersten Krankheitssymptomen, gewöhnlich um $^2/_{10}$—$^3/_{10}$ für p_H. Vermag die Pflanze sich der Bakterien zu erwehren, so fällt die H-Ionenkonzentration, nachdem sie einige Zeit nach Ablauf der Inkubationsperiode einen Höhepunkt erreicht hat, nach einigen Schwankungen wieder auf die n.; im anderen Falle steigt sie auf einen sehr hohen Wert und fällt dann gewöhnlich unter die n. herab, was eine Lähmung der Zellfunktion anzeigt (chronische Krankheitsform), oder tritt die postmortale Säuerung ein, ohne daß sämtliche Zellfunktionen gestört werden, die H-Ionenkonzentration der n. gleichkommt oder größer ist (akuter Kankheitsverlauf). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. [II] **44**. 708—19. 12/1. Wien. Inst. f. landwirtsch. Pflanzenproduktionslehre u. Versuchswirtschaft der K. K. Hochschule für Bodenkultur.) SPIEGEL.

E. Hirschfeld und **R. Klinger**, *Über das Auftreten der Gerinnungsreaktion im anaphylaktischen Shock und bei Anaphylatoxinvergiftung.* (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **24**. 199; C. **1915**. II. 970.) Im Blute von Tieren, welche aktiv oder passiv sensibilisiert wurden, trat nach Reinjektion des Antigens schon nach kurzer Zeit eine Veränderung ein, welche bewirkte, daß das aus solchem Blut gewonnene Serum eine positive Gerinnungsrk. gab, d. h. die Fähigkeit erlangte, gewisse Cytozymemulsionen zu zerstören. Die gleiche Veränderung wurde nach Anaphylatoxininjektionen bei Meerschweinchen beobachtet. Das Blut zeigte somit bei Anaphylaxie u. Anaphylatoxinvergiftung eine Eigenschaft, wie sie beim Menschen bisher nur bei Lues angetroffen wurde. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **24**. 235—57. 23/11. 1915. [12/12. 1914.] Zürich. Hygiene-Inst. d. Univ.) BORINSKI.

A. Costantino, *Beitrag zur Muskelchemie.* 9. Mitteilung. *1. Organischer und anorganischer Phosphor des gestreiften und glatten Muskelgewebes der Vögel. 2. Die Bildung von Phosphorsäure während der Autolyse des Muskelgewebes der Vögel.* 8. Mitt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **18**. 480; C. **1915**. I. 486.) Die Best. des Gesamt-P, des l. anorganischen und organischen P, des Phosphatid- und Protein-P von glatten und gestreiften (weißen und roten) Muskeln des Huhnes ergab folgende Feststellungen. Gesamt-P und l. P der gestreiften Muskeln (Schenkel, Pectoralis) sind beim Huhn höher als bei den Säugetieren, desgleichen Gesamt-P, l. P, anorganischer und Phosphatid-P der glatten Muskulatur. Sowohl in den glatten Muskeln, wie in den gestreiften weißen und roten überwiegt der anorganische Anteil des l. P den organischen. Die roten gestreiften Muskeln scheinen in bezug auf P-Gehalt und P-Verteilung zwischen den weißen gestreiften und den glatten Muskeln zu stehen. Der Gesamt-P der gestreiften Muskeln ist höher als der der glatten, und zwar enthalten weiße (Pectoralis) und rote Muskeln ungefähr gleich viel. Speziell der l. P. und der anorganische P finden sich in den gestreiften Muskeln in erhöhter Quantität. Von 100 g P entfallen bei den gestreiften weißen Muskeln 87,64% auf l. P, 68,92% auf anorganischen P, bei den roten gestreiften 72,22% auf l. P, 58,94% auf anorganischen P, bei glatten Muskeln (Magen) 50,54% auf l. P, 36,26% auf anorganischen P. Der Phosphatid-P ist in größter Menge in den glatten Muskeln enthalten, weniger in den roten gestreiften, am wenigsten in den weißen gestreiften. In allen Muskelarten ist ein erheblicher Teil des l. P organisch gebunden. Die Summe der sauren Radikale (Cl, P) ist bei der gestreiften Muskulatur größer als die der basischen (K, Na), das umgekehrte ist bei den glatten Muskeln der Fall. Dies deutet darauf hin, daß bei den glatten Muskeln ein Teil der Alkalimetalle sich in organischer Bindung befindet. Während der Autolyse nimmt der anorganische P zu, der gesamte l. P und der Phosphatid-P ändern sich dabei nicht, die Zunahme muß daher aus dem l. organischen P stammen.

(Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 276—88. 15/9. 289—302. 1/10. 1915. Pisa. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Costantino, *Beitrag zur Muskelchemie.* 10. Mitteilung. *Die Chemie der phosphorhaltigen Substanzen der glatten Säugetiermuskulatur.* (Vgl. vorst. Referat.) Mittels der Methode von PLIMMER und KAJA (Journ. of Physiol. **39**. 45; C. **1909** II. 1141) wurde ermittelt, ob der Protein-P der glatten Muskulatur der Säugetiere nur den Nucleoproteiden (mit 1% NaOH nicht abspaltbarem P) angehört, oder ob ein Teil den Phosphoproteinen (mit 1% NaOH abspaltbarem P) zuzuschreiben ist. Nach den Verss. des Vfs. scheint ersteres der Fall zu sein. Ein Teil der Nucleoproteide ist l. in 0,9%ig. NaCl-Lsg. Phosphoproteine sind nicht vorhanden. Der P-Gehalt des Nucleoproteidanteiles der glatten Muskulatur ist etwa 10 mal so groß als der der gestreiften. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 361—70. 15/10. 1915 Pisa. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Roger, *Die fäulniswidrige Rolle der Galle.* Galle hindert an sich die Entw. der Mikroben meist nicht, aber in Gemischen von Darmbakterien begünstigt sie die Entw. einiger Arten, besonders des *Bacterium coli*, auf Kosten der Anaeroben. Von größerer Bedeutung noch ist die Wrkg. auf die dabei gedeihenden Mikroben sowohl im Gemische, wie in Reinkulturen des Bact. coli und des *Bacillus mesentericus vulgatus.* Deren Zersetzungsvermögen für Kohlenhydrate u. Eiweißsubstanzen wird, namentlich durch mittlere Mengen — etwa 10—20% Galle oder 1—2% gallensaure Salze — erheblich vermindert, und zwar durch Behinderung der Fermentbildung. Demgemäß sind auch gallenhaltige Kulturen von Darmbakterien in Peptonbouillon weniger giftig als andere. (Ann. Inst. Pasteur **29**. 545—50. Nov. 1915.) SPIEGEL.

A. Montuori und **R. Pollitzer**, *Über den Mechanismus der Anpassung von Homothermen an erhöhte Temperaturen.* Zum Schutze der homothermen Tiere gegen erhöhte Tempp. bilden sich im Blute spezielle *wärmehemmende Stoffe.* Injiziert man defibriniertes Blut überwärmter Tiere (Mäuse, Meerschweinchen) intravenös oder intraperitoneal an Tiere derselben Spezies, welche bei einer Hyperthermie (40—41°) bewirkenden Temp. (38°) gehalten werden, so sinkt die Temp. des überwärmten Tieres fast sofort nach der Injektion, die Wrkg. erreicht ihr Maximum nach 30—45 Minuten. Während der warmen Jahreszeit (Temp. 27°) besitzt auch das Blut normaler Tiere diese wärmehemmenden Substanzen, sie fehlen jedoch, wenn die mittlere Temp. nicht über 15° liegt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 344—60. 15/10. 1915. Rom. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Mario Ciovini, *Leukocytose bei Kohlensäurevergiftung und funktionelle Synergie innersekretorischer Drüsen.* Das Studium der leukocytären Rk. nach Exstirpation einzelner innersekretorischer Drüsen (vgl. S. 31) hatte ergeben, daß der Nebenniere eine spezifische Rolle zukommt, indem offenbar das Adrenalin bei verschiedenen Vergiftungen, speziell bei der CO_2-Vergiftung, einen Reiz auf das Knochenmark ausübt. Nur die Hypophyse scheint bis zu einem gewissen Grade einen ähnlichen Einfluß auszuüben. Bei gleichzeitiger Exstirpation verschiedener Drüsen — Nebenniere + Schilddrüse, Nebenniere + Hypophyse, Milz + Hypophyse, Milz + Schilddrüse, Hypophyse + Schilddrüse — ergab nur Hypophysektomie + Thyreoidektomie eine Wrkg. auf die Leukocytenreaktion, die analog der Nebennierenexstirpation war. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 321—36. 1/10. 337—43. 15/10. 1915. Mailand. Istituti di clin. di perfezionamento. Klin. der Berufskrankheiten.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Münter, *Über den Einfluß anorganischer Salze auf das Wachstum der Actinomyceten.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **39**. 561; C. **1914**. I. 692.) Sämtliche Verss. wurden mit den schon früher benutzten Actinomycesarten in Reagensröhren auf einer Agargelatine folgender Zus. angestellt: 1000 g H., 6 g Dextrose, 4 g Glycerin, 0,5 g Hemialbumin, 1 g $(NH_4)_2HPO_4$, 2 g Asparagin, 0,5 g $MgSO_4$, 0,1 g $CaCl_2$, 1 Tropfen $FeCl_3$-Lsg., 12 g (bei Verss. mit Schwermetallen nur 10 g) Agar, 80 g Gelatine; für Verss. mit Na-Salzen wurden ferner 0,5 g KCl und 1 g K_2HPO_4 zugesetzt, für solche mit K-Salzen 0,5 g NaCl u. 1 g Na_2HPO_4. Die h. Nährlsg. wurde mit $(NH_4)_2CO_3$ neutralisiert.

1. Zusatz von 1,5% KCl, NaCl, KNO_3, $NaNO_3$ oder Salzgemischen zum Nährboden gestattete noch gutes Wachstum der Actinomyceten, unterdrückte jedoch die Bildung von Sporen schon stark. Nur bei geringen Zusätzen dieser Salze trat Dunkelfärbung des Nährsubstrats ein. KCl veranlaßte eine Beschleunigung des Wachstums gegenüber den anderen Salzen. — Nur Actinomyces S. a. vermochte bei Ggw. von 10% Salzgemisch noch zu wachsen, alle übrigen Impfungen zeigten dabei keine Entw. — Wo K- u. Na-Salze noch gutes Wachstum gestatteten, verhinderten die entsprechenden Mg-Gaben die Vegetation fast vollständig [$MgCl_2$ und $Mg(NO_3)_2$] oder beeinträchtigten sie stark ($MgCO_3$).

2. Geringe Gaben von Erdalkalien förderten, höhere schädigten das Wachstum und die Ausbildung der Sporen. Ziemlich indifferent sind die schwer l. Carbonate. Der schädlichen Wrkg. größerer Mengen l. Erdalkalien suchen die Actinomyceten durch Ausscheidung als unl. Salze zu begegnen.

3. $AgNO_3$ unterdrückte das Wachstum der Impfungen fast vollständig. Sehr nachteilig war auch 0,1% Cu als Sulfat oder Chlorid, weniger schädlich $HgCl_2$. Am geringsten hinderten von Schwermetallsalzen $Pb(NO_3)_2$ und Fe-Salze.

4. Den schädlichen Einfluß hoher Salzgaben oder anorganischer Gifte ($CuCl_2$) vermochte nur $MgSO_4$ auszugleichen, während Na_2SO_4 unsicher wirkte, $NaNO_3$ und NaCl sich meist neutral verhielten, $CaCl_2$, abgesehen von $MgCl_2$ und $CuCl_2$ bei Actinomyces odorifer u. Act. S. a., die lebenswidrigen Erscheinungen verstärkte.

5. Gutes Wohlbefinden der Individuen bewirkte dunklere Sporenfärbung, so bei Act. odorifer und Act. S. a. von Weiß zu Gelb bis Braun, bei Act. albus I bis II und Act. S. c. von Weiß zu Schwarzgrau. Demgegenüber beförderte Knappheit des Nährsubstrates die Schnelligkeit der Ausbildung der Sporen. — Anhangsweise werden noch kurze Mitteilungen über fragmentarisch gebliebene Versuche, betreffend Wachstums bei verschiedenen Tempp. gemacht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 673—95. 12/1. Halle a. S. Agrik.-chem. Versuchsstation.)

SPIEGEL.

Th. Bokorny, *Fett in der Hefe.* Es wurden Verss. angestellt zwecks Aufklärung über *Fettbildung in der Hefe.* Bei reichlicher Zufuhr von Kohlenhydraten und N, also bei gesteigerter Eiweißbildung, kann der Fettgehalt der Hefe so angereichert werden, daß die Fettgewinnung lohnend wird. O-Zufuhr ist nötig; die Temp. darf nicht zu tief sein. Bei den bisweilen beobachteten enormen Fetthäufungen in der Hefe handelt es sich stets um in Rückbildung begriffene Hefezellen, welche durch Mangel an Nahrung in abnorme Verhältnisse geraten waren. Qualitativ wird das Fett am besten mit 1‰ig. OsO_4 nachgewiesen. Von Propionsäure aufwärts scheiden alle Fettsäuren (von C_2H_5OH an alle Alkohole und KWstoffe usw.) aus OsO_4 Os als schwarzen Nd. aus. Auch Leucin u. Tyrosin geben diese Rk. Dagegen wird durch Pepton oder Albumin auch bei längerem Kochen

kein Os abgeschieden. Quantitativ wird das Fett durch Extraktion mit Ä. b stimmt. Man kann binnen wenigen Tagen eine beträchtliche Anhäufung von abscheidender Substanz in den Hefezellen beobachten, wenn man Pepton u. Zuck sehr konz. auf dieselben einwirken läßt. (Allgem. Brauer- u. Hopfen-Zeitung 1803—5. 24/12. 1915. Sep.) SCHÖNFELD.

E. Zettnow, *Einige neue Bakterien.* Es werden fünf neue Arten beschrieb deren Keime aus der Luft auf Agarplatten gefallen waren, und die als *Bacteri racemosum*, *Micrococcus sensibilis* (hier mußte für die Darst. der Geißeln ein b besonderes Verf. ausgearbeitet werden), *Pseudomonas xanthe* (ausgezeichnet dur besondere Länge der Polgeißeln), *Bacterium punctans sulfureum* und *Bacteri punctans flavum* bezeichnet werden. Die beiden letzten sind dadurch interessa daß sich in den Kolonien auf Gelatine zuweilen eigentümliche, bei durchfallend Licht schwarze, bei einfallendem weiße, punktförmige Ablagerungen von CaC_2 bilden. Die Fähigkeit zur Kalkablagerung konnte auch bei einigen anderen B terienarten festgestellt werden. Verss., die Bedingungen für das Auftreten Ablagerungen festzustellen, hatten kein sicheres Ergebnis. Diese beiden Art peptonisieren Milch langsam, Micrococcus sensibilis etwas schneller, während beiden übrigen Arten sie fast unverändert lassen. — Die eingehenden Angab morphologischer Natur (besonders sorgfältige Breitenmessungen), sowie über Wac tum auf verschiedenen Nährböden, Verhalten zu Neutralrotagar und Lackmusa mit verschiedenen Kohlenhydraten müssen im Original nachgesehen werden. (Z tralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 209—34. 29/12. 1915. Berlin. Inst Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH".) SPIEGEL.

R. Heise, *Über die Einwirkung von Ozon auf Mikroorganismen und künstli Nährsubstrate, als Beitrag zur Kenntnis der Ozonwirkung in Fleischkühlhall 1. Mitteilung: Die Einrichtung und Leistung des benutzten Ozonisierapparates u die Einwirkung von Ozon auf Bact. coli commune.* Zu den Verss. diente ozonisie atmosphärische Luft, die teils ohne weitere Behandlung, teils nach Befreiung v Oxydationsprodd. des N mittels einer Sodalsg. angewendet wurde. Es wurde b hoher Konzentration des O_3 u. kurzer Einwirkungszeit gearbeitet. Als Nährbod diente Fleischwasserpeptongelatine. Die Verss. ergaben, daß das O_3 nur da baktericid wirkte, wenn es auf einzeln an der Oberfläche des Nährbodens liegen Keime traf, d. h. wenn die Ozonisierung bald nach der Impfung erfolgte. We sich die Keime zu Kolonien entwickelt hatten, war keine praktisch bemerkens werte Wrkg. des O_3 vorhanden. Wiederholtes Ozonisieren zeigte dasselbe Ergeb Wurden Keime von Bact. coli auf Nährgelatine gebracht, die vor der Impfung der Oberfläche ozonisiert worden waren, so machte sich eine Hemmung des Wac tums bemerkbar, die bei Verwendung von ungereinigtem O_3 stärker war als gereinigtem. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **50**. 204—31. Dezember [März] 19 BORINSKI.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Müller-Thurgau und **A. Osterwalder**, *Einfluß teilweiser Entsäuerung d der Temperatur auf den Säureabbau des Weines.* A. Säureabbau in ein Wein bei verschieden starker Entsäuerung. Vff. haben bereits frü (Die Bakterien im Wein und Obstwein u. die dadurch verursachten Veränderung G. FISCHER, Jena 1913) die Organismen des Säureabbaus und die Umstände, ihr Auftreten und Wachstum begünstigen, eingehend untersucht. Vorstehend die Einw. verschieden starker Entsäuerung geprüft werden. Es wurden von ein

selbstgekelterten Traubensafte je 1 l in 6 Kolben gefüllt und in 5 davon 0,6, 1,3, 2,0, 2,66 und 4 g $CaCO_3$ zugefügt. Es wurde öfters geschüttelt und nach 5 Stdn. der Inhalt jedes Kolbens in zwei sterilisierte Gärflaschen von je 500 ccm gefüllt; diese Flaschen wurden mit Gärverschlüssen versehen und bei 11° aufbewahrt, damit der Abbau nicht bereits während der Gärung beginne. Nach Ablauf dieser (Klärung der Weine) wurden die Weine von der Hefe abgezogen, sterilisierte Gärflaschen, von je 300 ccm, damit bis zum Halse gefüllt, mit Gärverschlüssen versehen und bei 15° aufbewahrt. Die Weine klärten sich zunächst vollständig, trübten sich dann bei beginnendem Säureabbau und klärten sich gegen Ende des Vorganges wieder. In den stärker entsäuerten Weinen trat der Abbau schon innerhalb Monatsfrist, bei den wenig oder gar nicht entsäuerten Weinen nach etwa der doppelten Zeit ein. Auch die Dauer des Vorganges war bei diesen Weinen länger als bei jenen, sie schwankte zwischen 10—20 Tagen. Es betrug der Säuregehalt bei den Weinen (g in 1 l Wein):

	Vor der Gärung	Nach der Gärung	Nach dem Säureabbau
Nicht entsäuert . . .	15,00	13,27	8,96
Im 1‰ entsäuert . .	14,02	12,30	8,10
„ 2‰ „ . .	13,01	11,72	7,35
„ 3‰ „ . .	12,00	11,10	6,75
„ 4‰ „ . .	11,02	10,35	6,00
„ 6‰ „ . .	9,00	8,36	3,97

Während die Säureverminderung bei der alkoh. Gärung infolge des verschiedenen Weinsteingehaltes als Folge des verschiedenen Zusatzes von $CaCO_3$ ungleich stark war, schwankte die durch den Säureabbau verursachte Säureabnahme nur zwischen 4,2 und 4,39‰. Daraus, sowie aus den Gehalten an flüchtiger S. u. an Milchsäure ist zu entnehmen, daß nur ein reiner Säureabbau, nicht auch noch Milchsäurestich stattgefunden hat, und daß in allen Fällen eine gleiche Menge Äpfelsäure abgebaut wurde. Die weitere Zus. der Weine war (g in 1 l):

	Flüchtige S. als Essigsäure	Nichtflüchtige S. als Weinsäure	Milchsäure	Alkohol	Gesamtzucker als Invertzucker	Extrakt	Weinsäure
Unvergoren	0,42	14,48	0,78	—	128,5	161,12	6,5
Nicht entsäuert . . .	0,48	8,36	3,57	60,74	1,43	26,28	4,57
Im 1‰ entsäuert . .	0,52	7,45	3,42	60,50	1,51	25,51	4,0
„ 2‰ „ . .	0,56	6,65	3,36	60,44	1,57	25,51	3,5
„ 3‰ „ . .	0,55	6,06	3,14	60,68	1,31	24,92	3,1
„ 4‰ „ . .	0,49	5,39	3,19	60,86	1,47	24,77	2,6
„ 6‰ „ . .	0,52	3,32	3,80	60,20	1,61	22,88	0,5

In den vorliegenden Fällen hat das Bacterium gracile ausschließlich den Säureabbau vollzogen, in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen der Vff.

B. Abhängigkeit des Säureabbaues von der Temperatur. Selbstgekelterter Traubensaft wurde nach der bei 11° erfolgten Gärung in Gärflaschen von je 300 ccm ohne Trübung abgezogen (wie bei A. angegeben); diese Flaschen wurden im PANUMschen Thermostaten bei 4,5—36° aufbewahrt und der Verlauf des Säureabbaues beobachtet. Es zeigte sich, daß der Säureabbau am frühesten bei 20—26° eintrat u. auch am schnellsten verlief; es genügten aber auch Tempp.

von 13—17°, um den Säureabbau im Laufe einiger Monate zum Abschlusse z bringen; Tempp. unter 10° erwiesen sich als ungünstig. Bei der Temp. von 34 bis 36° fand kein Säureabbau statt. Auch bei diesen Verss. wurde der Säur abbau nur durch Bacterium gracile verursacht (vgl. auch nachfolg. Reff.). (Lan wirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz **1915**. 391—99. Wädenswil. Schweiz. Vers.-An f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Sep. v. MÜLLER-Thurgau. 6/1. 1916.) RÜHLE.

H. Müller-Thurgau und **A. Osterwalder**, *Acetaldehydbildung in Obstfrüchte* Vff. hatten früher (Landwirtschaftl. Jahrb. d. Schweiz **1914**. 480) beobachtet, d SO_2 in gewissen Säften sofort in die gebundene Form übergeführt und damit u wirksam gemacht wird. Es wurde dies auf das Vorkommen von *Acetaldehyd* z rückgeführt, der auch in einigen Fällen nachgewiesen wurde. Daraufhin wurd Verss. mit Birnen, Äpfeln und Trauben angestellt und dabei besonderer Wert d rauf gelegt, den Aldehydgehalt in Birnen und Äpfeln auch bei verschiedener Reif bei ersteren namentlich auch in teigem Zustande, festzustellen. Es wurde dab derart verfahren, daß man dem Fruchtsafte sofort nach dem Abpressen SO_2 Form von K-Metasulfit zufügte, und zwar mehr, als vom Safte gebunden werd konnte, und daß man dann nach dem RIPPERschen Verf. (Schweiz. Lebensmitte buch, 3. Auflage, Bern 1913. S. 26) den Gehalt an freier u. an gesamter SO_2 fes stellte; der Unterschied gab die Menge der gebundenen SO_2. Es werden dab Werte erhalten, die nicht genau sein können, da auch der Zucker kleine Meng SO_2 bindet. Immerhin werden die aus der gebundenen SO_2 zu berechnend Mengen Aldehyd nicht allzu sehr von den wirklichen Gehalten daran abweiche Um sicher zu sein, nur Aldehyd zu bestimmen, haben ihn Vff. auch zuvor a destilliert. Es wurden dabei 2 l frisch abgekelterten Saftes im CO_2-Strome dest liert. Das Destillat (etwa 250—300 ccm) wurde in sorgfältig gekühlter Vorlage au gefangen; mit einer kleinen Probe davon wurde stets die LEWINsche Rk. auf Ace aldehyd, zuweilen auch die empfindlichere Rk. von RIMINI ausgeführt. Die Haup menge des Destillats diente zur Best. der Menge des Aldehyds, wie zuvor ang geben. Die erhaltenen Werte sind aber zu niedrig. Bei weiter fortgesetzter De treten aber Zerss. ein, und es ist nicht ausgeschlossen, daß dabei auch SO_2-bi dende Stoffe entstehen.

Das Ergebnis der Verss. ist, daß Acetaldehyd in nennenswerter Menge n u in Birnen gebildet wird, und zwar in der Hauptsache erst beim Teigwerden. I wurden gefunden bei verschiedenen Sorten Birnen (mg Acetaldehyd in 1 l Sa mit SO_2 bestimmt:

	Im Saft	Im Destillat
Unreif	4	1
Baumreif	18—52	2—17
Lagerreif	54,60	28,30
Teig	110—323	86—202

Bei Äpfeln wurden im Saft 14—52 mg u. im Destillat 1—6 mg Acetaldehyd 1 l Saft gefunden. In den untersuchten Traubensäften konnte kein Aldehyd nac gewiesen werden. Bei Eintritt der Gärung verschwindet der Aldehyd bald (v nachfolg. Ref.). (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz **1915**. 400—7. Wädensw Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Sep. von MÜLLER-THURGA 6/1. 1916.) RÜHLE.

H. Müller-Thurgau und **A. Osterwalder**, *Aldehydbildung im Wein währe und nach der Gärung.* Aus früheren Verss. (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schwe

1914. 480) haben Vff. gefolgert, daß bei der alkoh. Gärung Aldehyd als Zwischenprod. auftritt, der unter normalen Umständen sofort in A. umgewandelt wird (vgl. Neuberg, Die Gärungsvorgänge u. der Zuckerumsatz der Zelle, Jena, G. Fischer, 1913, und Kostytschew, Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 93; C. 1913. I. 1124). Vff. versuchten, durch wiederholten Zusatz von SO_2 den Aldehyd bei der B. sofort zu binden, vor weiterer Umwandlung zu schützen und anzuhäufen. Dazu wurden 4 sterilisierte Traubensäfte mit Reinhefe unter Gärverschluß zur Gärung gebracht und in kürzenen oder längeren Zeitabschnitten mit kleineren Mengen K-Metasulfit versetzt. Die daraus frei werdende SO_2 ging schnell in den gebundenen Zustand über, besonders schnell zurzeit der stärksten Gärung. Nach vollendeter Gärung enthielten die Weine beträchtliche Mengen gebundener SO_2; in den Destillaten der mit Na_2CO_3 alkal. gemachten Weine wurde der Aldehyd mittels der Rkk. von Lewin und von Rimini auch unmittelbar nachgewiesen und auch der Menge nach bestimmt. Damit übereinstimmende Werte ergaben auch Verss. mit Lsgg. von Saccharose und Dextrose und einem Zusatze von Hefeauszug. Auf 100 g vergorenen Zucker enthielten die Destillate der 4 Weine 890, 350, 634 und 454 mg, der Saccharoselsgg. 434 u. 879 mg u. der Dextroselsgg. 583 u. 1180 mg Aldehyd. Hierzu wird bemerkt, daß in die Destillate nur ein Teil des vorhandenen Aldehyds übergegangen ist, und daß nur während eines kleinen Teiles der Gärung freie SO_2 sich vorfand und den entstehenden Aldehyd binden konnte. Die Aldehydbildung findet während der ganzen Dauer der Gärung statt, hängt also nicht mit der sogenannten Selbstgärung der Hefen zusammen. Der Acetaldehyd geht aus der Zerlegung des Zuckers bei der alkoh. Gärung hervor u. erscheint als ein wichtiges Zwischenprod. dieser. — In fertigen Weinen wird auch Aldehyd durch Oxydation des A. gebildet, ein Fehler, der als „Luftgeschmack“ bezeichnet wird. Er kann eintreten beim Lüften des Weines und bei längerem Lagern in nicht vollgefüllten Fässern; er kann durch Umgären oder Zufuhr von SO_2 beseitigt werden. (Vgl. vorsteh. u. nachfolg. Reff.). (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz **1915**. 408—20. Wädenswil. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Sep. v. Müller-Thurgau. 6/1. 1916.) Rühle.

H. Müller-Thurgau und **A. Osterwalder**, *Verhinderung der alkoholischen Gärung in Obst- und Traubensäften durch schweflige Säure.* Vff. (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz **1914**. 449) und andere hatten bereits erkannt, daß die zur Abtötung der Hefen erforderlichen Mengen SO_2 nicht bei allen Säften immer die gleichen sind. Vff. haben deshalb genauere Unterss. hierüber angestellt, deren Ergebnisse sind: In manchen Säften wird ein wesentlicher Teil der eingebrachten SO_2 durch Fruchtaldehyd gebunden und unwirksam gemacht (vgl. vorsteh. Ref.). Aber auch die frei bleibende SO_2 ist von verschiedener Wrkg. Diese hängt ab von der Zahl und Art der beim Einschwefeln vorhandenen Hefezellen u. von der chemischen Zus. des Saftes. Ein höherer Gehalt an Wein- und Äpfelsäure oder Gerbstoff steigert die Wirksamkeit der freien SO_2, so daß davon weniger erforderlich ist. So kamen Saft aus Gutedel und Saft aus faulen Räuschlingstrauben bei entsprechend 197 u. 168 mg freier SO_2 in 1 l Saft in einem Teile der Gärflaschen noch in Gärung, während in 3 Säften aus frührotem Veltliner, aus Räuschling und aus Sylvaner entsprechend 106, 136 und 134 mg freie SO_2 in 1 l Saft die Gärung vollständig verhinderten. Ferner geriet ein säurearmer Usterapfelsaft noch mit 10 mg freier SO_2 in 1 l Saft in Gärung, während in einem Holzapfelsaft mit 3,3‰ Apfelsäure schon 79 mg die Gärung wenigstens in einem Teile der Gärflaschen verhinderten. Bei den Verss. mit Birnen gärte ein Saft noch mit 453 mg, ein anderer mit 82 mg freier SO_2 in 1 l Saft gärte nicht.

Gute Ernährungsverhältnisse für die Hefezellen erhöhen deren Widerstands-

kraft. Reicht die eingebrachte SO_2 nicht aus, alle Hefezellen zu töten, könne sich diese wieder vermehren und Gärung erzeugen. Es ist nicht richtig (vg MARTINAND, Mémoires publiés par la société des agriculteurs de France No. 1 Paris 1911. Seite 15), daß die Gärung erst dann wieder eintreten könne, wenn all freie SO_2 durch Oxydation in SO_4 übergegangen sei. Ebenso verwerfen Vff. di Anschauung (vgl. MARTINAND, l. c.), daß in SO_2 enthaltendem Traubensafte Aldehy durch Oxydation von A. gebildet und dadurch SO_2 gebunden und der Eintritt de Gärung ermöglicht werde. Die Verss. der Vff. beweisen vielmehr, daß Hefewachs tum und Gärung schon bei Ggw. von, gelegentlich vieler, freier SO_2 beginne können. Dabei wird ohne Zweifel, namentlich bei größeren Mengen freier SO_2 di erste Entw. der Hefe durch teilweise Oxydation freier SO_2 unterstützt. Bereit ehe die Gärung deutlich wahrnehmbar ist, wird aber schon infolge der Gärtätig keit, auf biologischem Wege (vgl. vorsteh. Ref.) u. nicht durch Oxydation, Aldehy gebildet, der die freie SO_2 schnell bindet u. für den weiteren Verlauf der Gärun wichtiger ist als der Vorgang der Oxydation. Werden Obst- oder Traubensäft zur vorübergehenden Hintanhaltung der Gärung mit SO_2 oder K-Metasulfit ver sehen, so verschwindet bei der nachfolgenden Sterilisation ein wesentlicher Te der freien SO_2 durch einen durch die Wärme gesteigerten Oxydationsvorgang (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz **1915**. 421—32. Wädenswil. Schweiz. Vers Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Sep. v. MÜLLER-THURGAU. 6/1. 1916.) RÜHLE

A. Beythien, *Die Überwachung des Verkehrs mit Müllereierzeugnissen un Backwaren.* Zusammenfassende Besprechung der an Hand eines umfangreiche Untersuchungsmaterials auf dem genannten Gebiete unter den durch den Krie bedingten Verhältnissen gemachten Erfahrungen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u Genußmittel **30**. 399—422. 1/12. [30/10.] 1915. Dresden.) RÜHLE.

O. v. Czadek, *Ernährungsversuche mit Finalmehl.* Finalmehl ist eine nac dem Verf. von FINKLER aufgeschlossene Kleie. Ernährungsverss. mit Brot, da unter Zusatz von Finalmehl hergestellt wurde, ergaben, daß ein solches Brot i bezug auf die Nährstoffausnutzung dem Roggenbrot gleichwertig ist. Der Ge schmack ist befriedigend; das Brot hält sich im Vergleich zu reinem Kornbro länger frisch und genußfähig. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **18**. 613—2 Nov. 1915.) SCHÖNFELD.

Medizinische Chemie.

Levinsohn, *Das Optochin in der Augenheilkunde.* Ein Überblick über di bisherigen Erfahrungen mit Optochin in der Augenheilkunde, besonders bei Ulcu corneae serpens. (Die Naturwissenschaften **3**. 653—56. 3/12. 1915. Berlin.) BORINSK

J. Manliu, *Optochin bei Pneumonie.* Es werden 12 Fälle von meist erfolg reicher Pneumoniebehandlung durch Optochin geschildert. Ein wesentlicher Unte schied zwischen basischem u. salzsaurem Salz konnte mit Bestimmtheit nicht fes gestellt werden. Das basische Salz schien schonender für Auge und Ohr zu sei (Berl. klin. Wchschr. **52**. 58—60. 17/1. Berlin. I. med. Abt. des Krankenhause Friedrichshain.) BORINSKI.

Hugo Selter. *Der Wert der Intracutantuberkulinreaktion bei Meerschweinche tuberkulose.* Die Intracutaninjektion mit Tuberkulin ist zur Beschleunigung de Meerschweinchenvers. von verschiedenen Seiten empfohlen worden. Die Ergeb nisse von Unterss. über den Wert dieses Verf. werden folgendermaßen zusamme

gefaßt: Eine positive Rk. ist entscheidend für das Vorhandensein einer angegangenen Tuberkuloseinfektion. Ein negativer Ausfall, selbst nach Verlauf von 3 bis 5 Monaten, besitzt keine Beweiskraft. Das Meerschweinchen ist auf jeden Fall zu sezieren und das Gewicht des ganzen Tieres und der Milz zu bestimmen. Das Verhältnis dieser beiden ist das sicherste Kriterium für eine Tuberkulose. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 77—78. 20/1. Leipzig. Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Rudolf Kraus, *Über eine Behandlungsmethode des Keuchhustens.* Davon ausgehend, daß der Erreger des Keuchhustens vielleicht ein nicht züchtbares Virus sei, und daß gewissen Eiweißkörpern zweifellos eine therapeutische Wirksamkeit zukommt, hat Vf. das Sputum von am Keuchhusten erkrankten Kindern zu Heilverss. benutzt. Das Sputum, womöglich aus der ersten Periode des konvulsiven Stadiums, wurde in sterilen Petrischalen aufgefangen, gewaschen und nachdem die Abwesenheit von Tuberkelbacillen festgestellt war, mit Ä. vermischt u. in Kolben tagelang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Darauf wurde der Ä. bei 37° verdampft und die Fl. aerob, anaerob und am Tier auf Sterilität geprüft. Die sterile Fl. wurde subcutan in Dosen von 0,5—1,0 ccm injiziert. Die Heilerfolge waren sehr günstig. (Wien. klin. Wchschr. **28**. 1405—7. 23/12. 1915. Buenos-Aires. Bakter. Inst. des Departamento Nacional de Higiene.) BORINSKI.

Siegmund Fränkel und **Edine Fürer**, *Kritische Studien zur experimentellen Therapie maligner Neoplasmen. 1. Mitteilung. Zur Frage der aktiven und passiven Immunisierung und Therapie mit Krebssaft.* Tumoren wurden mit sterilem Kieselgur verrieben und bei 450 Atmosphären auf eine Buchnerpresse gepreßt. Es sollte festgestellt werden, ob der Preßsaft eine therapeutische Wrkg. oder eine immunisierende Wrkg. besitzt. Die Verss. ergaben, daß weder das eine noch das andere der Fall ist. Auch das Serum von mit Preßsaft vorbehandelten Tieren besaß keine therapeutische Wrkg. Ferner wurde gefunden, daß Tumorzellen, die einem Druck von 450 Atmosphären ausgesetzt waren, nicht mehr transplantabel zu sein scheinen. (Wien. klin. Wchschr. **28**. 1433—36. 30/12. 1915. Wien. Chem. Lab. der K. K. österr. Gesellsch. f. Erforschung u. Bekämpfung der Krebskrankheit.) BORINSKI.

G. Hoppe-Seyler, *Über die Beziehung des Diabetes insipidus zur Hypophyse und seine Behandlung mit Hypophysenextrakt.* (Vgl. S. 265.) Nachtrag einiger auf den behandelten Gegenstand bezüglichen Arbeiten. (Münch. med. Wchschr. **62**. 7. 11/1. Kiel.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

H. Bergmann, *Theazylon, ein neues Diureticum.* Die Beobachtungen von HOFFMANN (Münch. med. Wchschr. **62**. 1108; C. **1915**. II. 847) werden bestätigt und einige Fälle, in denen sich Theazylon als ein Diureticum von vorzüglicher Wrkg. erwies, geschildert. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 16—17. 6/1. Elberfeld. Innere Abt. d. städt. Krankenhauses.) BORINSKI.

Konrad Liepelt, *Recvalysat, ein wirksames Präparat der frischen Baldrianwurzel.* Recvalysat ist ein aus frischer Baldrianwurzel hergestelltes Dialysat. Bei Neurasthenie und sekundären nervösen Beschwerden hat es sich gut bewährt. Hersteller: JOHANNES BÜRGER, Wernigerode. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 49—50. 13/1. Berlin. Krankenhaus des Zentraldiakonissenhauses „Bethanien“.) BORINSKI.

Freymuth, *Über Beniform.* Das vom Chem. Inst. Dr. L. OESTREICHER, Berlin W. 35, in den Handel gebrachte Präparat ist ein Gemisch von rund 60%

neutralem Kupferoxydsaccharat und 40% Natriumcitrat, ein hellblaues, krystall nisches, in W. sll., in A. unl. Pulver. Zur Darst. des Beniforms (Patent) löst m 70 g Zucker in möglichst wenig W., trägt festes Kupferhydroxyd in die Lsg. ei setzt unter Rühren konz. wss. Natronlauge zu, bis das Metalloxyd gel. ist, ne tralisiert die Fl. mit Citronensäure und dampft zur Trockne. Der Kupfergeha beträgt 8,24%. Soll bei Dickdarm- u. Vaginalkatarrhen Anwendung finden. (Apoth Ztg. **30**. 699. 22/12. 1915. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Venarse* Das in Nordamerika als Salvarsanersatz angepriesene Venarsen ist in Wahrhe eine künstlich gelb gefärbte Lsg. von 0,2954 g dimethylarsinsaurem Na (Na-Kak dylat). Auf das Salz mit 3 Mol. Krystallwasser berechnet, entspricht diese Men Salz 0,3950 g mit 0,1384 g As, während die „Intravenous Producte Co. in Denve Colo" 0,2470 g As = 0,6000 g Salz angibt. (Apoth.-Ztg. **30**. 699—700. 22/12. 191 DÜSTERBEHN.

C. Mannich, *Weinsteinersatz „Tartus"*. Dieser von Dr. BENDER und D HOBEIN, München, in den Handel gebrachte Weinsteinersatz besteht aus eine Gemisch von primärem Calciumphosphat u. Gips, in welchem letzterer vorherrsch (Apoth.-Ztg. **30**. 713. 29/12. 1915. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **F. Schirmer**, *Glycerinersatzmittel. Lempellin* besteht a einer mit Borsäure haltbar gemachten dünnen Lsg. einer schleimliefernden Su stanz. — *Glycerinersatz (technisch und kosmetisch) von Dr. Henkel & Co.* beste aus mehr oder weniger weit invertiertem Zuckersirup. — Ein Glycerinersatz u bekannter Herkunft erwies sich als eine mit Borsäure haltbar gemachte, etw 1%ige Lsg. einer schleimigen Substanz. (Apoth.-Ztg. **30**. 713—14. 29/12. 191 Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Holzapfel, *Bolus gegen Pyozyaneus*. Der sterilisierte Bolus-Merck hat sich der Form einer trocknen Puderbehandlung bei Pyozyaneusinfektionen durchaus b währt. (Münch. med. Wchschr. **63**. 67. 11/1.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

W. P. Dunbar, *Kaliindustrie und Landwirtschaft*. Eine ausführliche B sprechung von Verss. und Ergebnissen, welche E. HASELHOFF an anderer Ste (FÜHLINGS landwirtschaftliche Zeitung) veröffentlicht hat bezüglich der der Lan wirtschaft zugefügten Schäden durch Versalzung der Flußläufe. (Gesundhei ingenieur **39**. 13—20. 8/1. Hamburg.) BORINSKI.

F. Honcamp, B. Stau und **H. Müllner**, *Untersuchungen über die Zusamme setzung und Verdaulichkeit einiger der wichtigsten Wiesengräser*. Zwecks Unte des Futterwertes von Gräsern wurden *Fütterungs*verss. mit Lolium perenne u italicum, Dactylis glomerata, Phleum pratense, Poa pratensis und trivialis, Festu pratensis u. rubra angestellt. Über die Zus. der Gräser, über die erhaltenen V dauungskoeffizienten usw. orientieren zahlreiche im Original befindliche Tabell Die auf Moorböden gewachsenen Gräser liefern ein besseres Futter, als die a Marschböden gewachsenen. Die unter gleichen Verhältnissen gewachsenen Grä sind bezüglich ihres Nährwertes als gleichwertig zu betrachten. (Landw. Ver Stat. **87**. 315—50. 29/11. 1915. Landw. Vers.-Stat. Rostock.) SCHÖNFELD.

F. Honcamp und **H. Zimmermann**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger Futtergräser aus Deutsch-Ostafrika.* (Mitbearbeitet von **M. Reich.**) Die Gräser, deren Zus. in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt ist, sind in Deutsch-Ostafrika weit verbreitet.

	H_2O	In der Trockensubstanz						
		Rohprotein	Reineiweiß	Vom Rohprotein verdaulich	N-freie Extraktstoffe	Rohfett (Ä.-Extrakt)	Rohfaser	Asche
Ergastis superba	8,67	5,56	4,87	76,08	47,59	1,35	34,11	11,39
„ minor	8,88	11,08	11,08	80,72	42,36	1,08	32,30	13,18
Pappophorum scarbum . .	7,83	13,32	10,74	83,76	41,03	1,84	32,08	11,73
Sporobolus robustus . . .	9,33	6,45	5,29	77,49	45,43	1,17	39,47	7,48
„ spicatus . . .	10,47	11,95	8,69	84,55	44,01	1,45	33,17	9,42
„ Rehmanii . . .	9,55	14,65	11,72	76,59	42,68	1,912	24,26	16,50
Aristida adscensionis L. . .	8,39	7,80	6,86	50,64	40,74	2,50	38,21	10,75
Cynodon plectostachyum . .	9,64	11,84	8,35	65,99	—	1,44	29,38	14,48
Chloris virgata	9,43	10,60	10,58	67,63	43,80	1,63	32,53	11,44
„ myriostachya . . .	9,52	7,55	6,91	50,16	42,72	1,18	34,80	13,75
„ Geryana	9,96	6,31	4,83	62,18	45,62	1,22	34,67	12,18
Dactyloctenium aegyptiacum	11,03	11,89	9,22	84,24	41,22	1,36	31,82	13,71
Leptocarydium alopecuroides	8,11	6,69	5,64	71,66	49,50	1,60	31,35	10,86
Digitaria horizontalis . . .	9,50	5,28	5,03	73,51	51,27	1,64	32,17	9,64
Pennisetum ciliare	9,22	9,58	9,03	74,45	40,19	1,70	31,32	17,21

(Landw. Vers.-Stat. **87**. 351—63. 29/11. 1915. Landw. Versuchsstation Rostock.)
SCHÖNFELD.

A. Frank, *Über Verwertung der Küchenabfälle für Gewinnung von Trockenfutter und von Fett durch Ausnutzung der abgehenden Hitze der Gasanstalten, sowie anderer industrieller Betriebe.* Vf. weist auf die Möglichkeit und Wichtigkeit einer dauernden Verwertung der Küchenabfälle in Städten hin, die sich derart ausführen ließe, daß das vorhandene Fett durch Behandeln mit h. Wasser ausgeschmolzen und für die Seifenfabrikation nutzbar gemacht wird, worauf die entfetteten Massen unter Benutzung der aus den Retortenöfen oder Regeneratoren entweichenden Abgase ohne besondere Aufwendung für Brennmaterial in ein als Kraftfuttermittel wertvolles „*Abfallmehl*“ mit 67,3—68,3% Stärkewert (Futtergerste: 87,9%, Weizenkleie: 42,8%) umgewandelt wird. Derartige Anlagen dürften, namentlich in städtischer Verwaltung, abgesehen von ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung, auch in Friedenszeiten ein lohnendes Ergebnis des darauf verwendeten Kapitals gewährleisten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **92**. 419—24. 6/12. 1915. Charlottenburg.)
POSNER.

Analytische Chemie.

A. A. Swanson und **G. A. Hulett**, *Die Bestimmung von in Wässern und Exhalationen gelösten Gasen.* Die Vff. bringen das zu untersuchende W. in einem besonders hierfür konstruierten App. in ein Vakuum und führen durch Schütteln Gleichgewicht zwischen der fl. und gasförmigen Phase herbei. Die Gasphase wird dann nach gasometrischen Methoden analysiert u. aus den Löslichkeitskoeffizienten der Gase unter Berücksichtigung der Temp. ihre Konzentration in W. berechnet.

Die Methode wird auf die Best. von O_2, CO_2, N_2 angewandt, und die Resultat werden durch bekannte Methoden kontrolliert. Bei einer Modifikation des Ver werden die Wässer nicht in ein Vakuum, sondern in eine indifferente Ga atmosphäre gebracht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2490—2500. November [9/9 1915. Lab. f. physikal. Chemie, Princeton, New Jersey.) BYK.

G. Hager und **J. Kern**, *Zur Bestimmung des Kali in Kaliumsalzen nach d Überchlorsäuremethode.* Die Perchlorsäuremethode wurde eingehend geprüft, unt besonderer Berücksichtigung des verwendeten A. und unter Anwendung rein Salze. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt. Die Löslichke des $KClO_4$ in $HClO_4$-haltigem A. nimmt mit abnehmender Stärke desselben b deutend zu. Erhöhung des $HClO_4$-Gehaltes drückt sie herab; ebenso wirken Nebe salze. Je reiner die Kaliumsalze, und je geringer der Gehalt an Nebensalzen is desto mehr ist die Anwendung von mindestens 96%ig. A. notwendig. Zur Hers des $HClO_4$-haltigen A. ist alkoh. $HClO_4$ anzuwenden, um eine Verdünnung des A zu vermeiden. Auch hierdurch läßt sich ohne weitergehende Verdünnung des A. ei höherer Gehalt an $HClO_4$ (1%) erreichen, der die Löslichkeit des $KClO_4$ verminde Enthalten die Kaliumsalze viel H_2SO_4, so fallen die Analysenergebnisse zu niedri aus; das $BaSO_4$ reißt Kaliumsalze mit. Dieser Fehler haftet auch der Platinmetho an. Die Fehler sind bei der K_2SO_4-Analyse so bedeutend, daß die Unters. a besten nach FINKENER oder FINKENER-NEUBAUER ausgeführt wird. Auch b sulfathaltigen Kainiten fällt das Resultat zu niedrig aus. (Landw. Vers.-Stat. **8** 365—80. 29/11. 1915. Landw. Versuchsstation Kempen-Rhein.) SCHÖNFELD.

V. Vouk, *Zur Kenntnis der mikrochemischen Chitinreaktion.* Das Verf. d mikrochemischen Chitinreaktion nach VAN WISSELINGH (vgl. Folia microbiologi **3**. Heft 3; C. **1915**. II. 98) erfordert große Vorsicht und Sorgfalt. Die mühsan Arbeit des Zuschmelzens des Röhrchens und das Erhitzen im Ölbade auf 160° kar man sich dadurch ersparen, daß man die Objekte auf offener Flamme im Beche glase in konz. sd. KOH 20—30 Minuten erhitzt. Dieses Erhitzen auf 110° genüg um die Umwandlung des Chitins in Chitosan und die rotviolette Färbung m J-KJ zu erhalten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **33**. 413—15. 25/11. 1915. Bot.-physi Inst. Univ. Agram-Zagreb.) SCHÖNFELD.

F. Schaffer, *Untersuchung des „Vollmehls" durch Färbungsversuche.* Sta verd. Methylenblaulsg. zeigt beim Schütteln mit Mehlen verschiedener Numme nach dem Absitzen des Mehls verschiedene Farbstärke. Vf. hat die Verdünnu der Methylenblaulsg. und das Mengenverhältnis von Mehl und Farbstofflsg. so ei gestellt, daß letztere durch dem Typmuster entsprechendes Vollmehl gerade er färbt wird. Hellere Mehle bewirken eine geringere Entfärbung. Man verfäh derart, daß man in einem Glaszylinder (3,5 cm innere Weite und 10 cm Höh 40 ccm Methylenblaulsg. (die Lsg. von 0,1 g in 1 l W. wird $6^1/_2$-mal verd.) u 10 g Mehl kräftig schüttelt, bis keine Klümpchen mehr bemerkbar sind (gewöhnli nach $^1/_2$—1 Minute). Man läßt absitzen u. beobachtet, ob die Lsg. noch gefärbt i Das Verf. hat sich neben der Probe von PEKAR gut bewährt. Soll die mit Me geschüttelte Farbstofflsg. aufgehoben werden, ist Konservierung mit Toluol od Thymollsg. erforderlich. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **6**. 275—76. Lab. d Schweiz. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

G. Bredemann, *Zur Bestimmung des Brandsporengehaltes in Mehl, Kleie u Getreide.* Durch weitere Verss. wurde die Richtigkeit der Methode des Vfs. (v.

Landw. Vers.-Stat. **75**. 135; C. **1911**. II. 642) vollauf bestätigt. (Landw. Vers.-Stat. **87**. 241—50. 29/11. 1915.) SCHÖNFELD.

F. Gothe, *Untersuchung und Beurteilung der Eierteigwaren mittels spezifischer Sera.* Nach einem kurzen Überblick über die chemische Unters. und die daran knüpfende Beurteilung von Teigwaren, sowie über den serologischen Nachweis von Hühnereiweiß bespricht Vf. die Ergebnisse der Arbeit von ARRAGON u. BORNAND (Chem.-Ztg. **37**. 1345; C. **1913**. II. 2061), die Hühnereiweißantiserum zum Nachweis eines Eigehaltes in Teigwaren verwendeten. Das Verf., das Vf. angibt, gestattet, den Eigehalt der Teigwaren quantitativ zu ermitteln. — I. Gewinnung, Austitrierung und Aufbewahrung der Antisera. Das Impfmaterial wurde in der Weise konserviert, daß der Gesamtinhalt eines frischen Hühnereies gequirlt, abgemessen und mit dem gleichen Raumteil Glycerin versetzt wurde. Diese Lsg. hält sich im Eisschrank unbegrenzt. Für die Einspritzung werden einige ccm mit physiologischer NaCl-Lsg. im Verhältnis 1 : 10 verd. Zu einer Einspritzung (Kaninchen) dienen je 5 ccm dieser Eiaufschwemmung 1 : 20. Nach 4—5 Einspritzungen zeigte das Serum im allgemeinen brauchbaren Titer, d. h. das Immunserum erzeugte in der homologen Antigenverdünnung 1 : 10000—1 : 20000 eine deutliche Fällung. 8—10 Tage nach der letzten Injektion wurde das Tier aus der Carotis entblutet, das Serum durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen auf 56° inaktiviert und zur Konservierung mit 0,1% Diaphterin versetzt. Die Austitrierung der Sera geschah 14 Tage nach der endgültigen Blutentnahme. Das Hühnereiantiserum reagierte sowohl mit dem Antigen der Vorbehandlung als auch mit der Eiklar- u. Eidotterlsg. getrennt. Wegen der Ausführung im einzelnen vgl. Original.

II. Die quantitative Best. der Eisubstanz in Teigwaren. 4 g der gesiebten Teigware werden im 100 ccm-Kolben mit steriler physiologischer NaCl-Lsg. gleichmäßig verteilt und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Dann wird zur Marke aufgefüllt, gemischt und in einen 100 ccm-Zylinder filtriert; die ersten 30 ccm werden verworfen und vom Restfiltrat 4 ccm in ein Schleuderröhrchen pipettiert. Nach Hinzufügen von 1 ccm eines im Verhältnis 1 : 5 verd. Hühnereiantiserums (Titer etwa 1 : 10000—1 : 20000) werden die Röhrchen mit Gummistopfen verschlossen, gemischt, 60 Minuten im Brutschrank bei 37° belassen und dann 5 Minuten mit 3000 Umdrehungen in der Minute geschleudert. Die Verss. mit Teigwaren bekannten Eigehaltes lassen erkennen, daß ein Eigehalt von 100 g auf ein Pfund Mehl durch eine Präcipitathöhe von 32,5 cmm angezeigt wird, und daß die Schichthöhen der Eiverringerung entsprechend abnehmen. Die Schleuderröhrchen, deren Form an einer Abbildung ersichtlich gemacht wird, sind bei der Firma KARL STELLING in Hamburg erhältlich.

III. Prüfung auf Eigelb und Eiweiß. UHLENHUTH fand bereits, daß die Eiweißstoffe des Eies, das Eigelb u. das Eiweiß, sicher voneinander unterschieden werden können. Es gelang Vf. auch, sowohl Eiklarantiserum als auch Eigelbantiserum zu gewinnen, die streng spezifisch reagierten, ersteres also nur mit dem Eiklar, letzteres nur mit dem Eigelb, u. somit die Entscheidung ermöglichten, ob eine Teigware unter Verwendung des Gesamtinhaltes von Eiern hergestellt war oder nicht. — Die Unters. von Eierteigwaren des Handels ergab, daß der Mindestgehalt von zwei Eiern auf ein Pfund Mehl (Beschluß der deutschen Nahrungsmittelchemiker vom Jahre 1902) und die Mindestforderung des schweizerischen Bundesrats vom Jahre 1914 (150 g Eimasse auf 1 kg Mehl) niemals auch nur annähernd erreicht wurde. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 389—99. 1/12. [5/10.] 1915. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

E. Philippe, *Die Bestimmung des Kaffeins in Tee nach dem Sublimierverfahren.* II. Mitteilung, 2. Teil. (1. vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **6**. 177; C. **1915**.

II. 1217.) Es wird zunächst auf das eingehendste das *Verf. zur Best. des Kaffein im Tee* nochmals erörtert und anschließend die Unters. von 39 Teemustern auf Ge halt an W., Kaffein u. Stengelteilen besprochen, deren Ergebnisse in einer Tabell zusammengefaßt sind. Der Wassergehalt schwankte zwischen 6,87 u. 13,85%, e betrug im Mittel 9,12%; es hat sich dabei bei den verschiedenen Mustern hinsichtlic deren Herkunkt eine gewisse Regelmäßigkeit herausgestellt, so daß vorbehaltlic umfassenderer Unterss. vielleicht möglich sein wird, den Trockenverlust eines Tee als Hilfsmittel zur Best. seiner Herkunft mit heranzuziehen. Der Kaffeingehal bezogen auf lufttrockenen Tee und auf wasserfreies Kaffein schwankte zwische 1,56 und 3,93%; bei der Umrechnung des Gehaltes an wasserfreiem Kaffein au Kaffein + $1H_2O$ ergaben sich Unterschiede zwischen 0,14 u. 0,36%. Es hat sic bei den Unterss. herausgestellt, daß bei der Kaffeinbest. in Tee auf die Ätherau schüttlung verzichtet werden kann. Gegenüber MÜLLER-HOESSLY (vgl. nachfolg. Ref bemerkt Vf., daß sich der Ersatz der Wasserkühlung durch Luftkühlung bei de Sublimation von Kaffein als ungenügend erweisen dürfte, weil dieses erst bei 17 bis 178° sublimiert; auch den Ersatz der Glasschalen durch Nickelschalen bei Sublimieren hält Vf. nicht für einen Vorteil, weil dadurch die Möglichkeit entfäll den Vorgang zu verfolgen.

Die Zahlen für den Gehalt an Stengelteilen sind von BESSON (Chem.-Zt. **35**. 813; C. **1911**. II. 1608) zur Verfügung gestellt worden; sie schwanken zwische 0,5 und 37%. Ein hoher Stengelgehalt wird im allgemeinen einen Tee dahin b einflussen, daß dessen Kaffeingehalt mehr oder weniger stark herabgedrückt wir u. zwar um so mehr, je kaffeinärmer die Stengel gegenüber dem stengelfreien Te sind. Ein Anhalt für die Beurteilung von Tee im Hinblick auf dessen Kaffeingeha wird aber aus der Best. des Stengelgehaltes kaum zu gewinnen sein. (Mitt. Leben mittelunters. u. Hyg. **6**. 233—47. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstan F. SCHAFFER].) RÜHLE.

E. Müller-Hoessly, *Über die Bestimmung der Salicylsäure in Konfitüren.* D Verff. von HEINTZ und LIMPRICH (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **2** 706; C. **1913**. II. 620) u. von SERGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **2** 319; C. **1914**. I. 1527), ersteres gibt nur etwa 17%, letzteres 80—85% der vorha denen Salicylsäure, sind zu einer raschen, orierentierenden Vorprüfung verwendba An genaueren Verff. stehen das Titrationsverf. von v. FELLENBERG (Mitt. Leben mittelunters. u. Hyg. **1**. 139; Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **20**. 6; C. **1910**. II. 840) und das Verf. von PHILIPPE (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hy **3**. 41; C. **1912**. II. 82) zur Verfügung. Ersteres ist aber ziemlich umständli und rechnet mit mehreren Korrektionen; für letzteres ist ein besonderer App. e forderlich, der aber entbehrlich wird, wenn man statt der Wasserkühlung Lu kühlung anwendet. Vf. hat auch beim Sublimieren die Glasschalen durch Nick schalen ersetzt (vgl. vorsteh. Ref.); durch diese Abänderungen leidet die Genau keit des Sublimierverf. nicht. Bei Verss. mit bekannten Einwagen von Salicylsäu Benzoesäure und Saccharin findet Vff. wieder entsprechend 98,6, 99,5 und 96,7%. Bedeutender als diese kleinen Verluste ist die Salicylsäuremenge, die bei der Ve behandlung der M. mit Bleiessig und Citrat durch die Ndd. zurückbehalten wi und die nach v. FELLENBERG (l. c.) etwa 10% beträgt und von diesem auch li seinem Verf. durch eine entsprechende Korrektur nach Möglichkeit ausgeschal wird. Da bei dem Sublimationsverf. die Konfitüren in gleicher Weise vorbehand werden, muß auch hier das Ergebnis um 10% zu niedrig ausfallen; dieser Verlu ist von PHILIPPE (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **4**. 351; C. **1914**. I. 576) nic berücksichtigt worden. Für die Praxis erscheint nach vorstehendem am geeignetste 1. colorimetrische Vorprüfung, und 2., wenn nötig, Kontrolle des Ergebnisses nac

dem Sublimationsverf. von PHILIPPE (l. c.) unter Berücksichtigung der angegebenen Korrektion oder nach v. FELLENBERG (l. c.). (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **6**. 251—53.) RÜHLE.

F. Schaffer, *Bestimmung des Wassergehaltes im Brot.* Es wird empfohlen, das W. mit Petroleum (200 ccm u. 25 g Brot) abzutreiben und zu messen. Die Probenahme geschieht derart, daß die Brote durch Längs- und Querschnitte geviertelt werden, und von den entstandenen Schnittflächen je eine Schicht von 0,5—1 cm Dicke abgeschnitten, in Würfel zerkleinert und möglichst gut gemischt wird. 25 g des so zerkleinerten Brotes dienen zu einer Best. Beststs. des Säuregrades zeigen, daß er je nach dem verwendeten Fermente erheblich schwanken kann (bei 5 Proben frischen Brotes zwischen 2,0 und 5,0). Über Vergleichsbeststs. des Wassergehaltes durch unmittelbares Trocknen und durch Dest. vgl. GURY, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **4**. 113; C. **1913**. II. 312. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **6**. 276—77. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

S. Tijmstra und **M. Kaufmann**, *Käseuntersuchung und Garantie für den Fettgehalt in der Trockensubstanz des Käses.* Die GERBER-v. GULIKsche Methode ist als *Fettbestimmungsmethode* für Massenunterss. sehr geeignet; der Fehler beträgt bis zu 0,3%. Bei der *Best. des Wassergehaltes* von Käse erreicht der Fehler bis 0,2%. Zwischen mehreren Beststs. des Fettgehaltes im Trockenstoff des Käses beträgt die Differenz nicht mehr als 1%. Bei der Wasserbest. verursacht Erhitzen auf 110° keinen Fehler infolge von Oxydation oder Zers. Käse ohne Rinde ist als homogen zus. anzusehen. Käse vom gleichen Trog besitzen praktisch denselben Fettgehalt in der Trockensubstanz. Bei der Unters. von frisch bereitetem Käse ist zu berücksichtigen, daß der wahre Fettgehalt der Trockensubstanz um 0,5 bis 2% niedriger sein kann, als in der mit dem Stecher entnommenen Probe. Bei Übernahme einer Garantie für den Fettgehalt ist zu berücksichtigen, daß der Fettgehalt bei der Reifung um 1—1,5% zurückgehen kann. Um Käse nach dem Fettgehalt zu beurteilen, kann man von dem Verhältnis Fettgehalt : Trockensubstanz Gebrauch machen. (Chemisch Weekblad **12**. 1052—63. 27/11. 1915. Leeuwarden.) SCHÖNFELD.

F. Schaffer und **E. Gury**, *Über den Nachweis und die Bestimmung von Citronensäure im Wein.* Vff. haben das Verf. von DENIGÈS abgeändert und damit ermöglicht, die Menge der Ndd. einfach und genügend genau zu bestimmen. Es wird derart verfahren, daß man 25 ccm Wein mit verd. NH_3 schwach alkal. macht, auf mindestens 10 ccm eindampft, dann mit 10 ccm einer etwa 7%ig. $CuSO_4$-Lsg. versetzt und wieder auf 10—15 ccm eindampft. Nach dem Erkalten füllt man auf 25 ccm auf, filtriert und erhitzt 10 ccm des Filtrates mit 1—1,5 ccm Mercurisulfatlsg. (5 g HgO, 20 ccm konz. H_2SO_4 und 100 ccm W.) nach DENIGÈS (Ztschr. f. anal. Ch. **38**. 718) zum Sieden. Nach dem Erkalten filtriert man unter Nachwaschen, erhitzt zum Sieden und oxydiert noch heiß mit einer 1%ig. $KMnO_4$-Lsg., bis eine leichte Braunfärbung entsteht, die man mit wenig 1%ig. H_2O_2 wieder entfernt. Den Nd. schleudert man in einem graduierten Schleuderröhrchen während 5 Min. bei 1000—1200 Umdrehungen in der Minute; hierzu verwendeten Vff. entweder das Acidimeter von THÖNI (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **25**. 490; C. **1913**. I. 2182) oder die Schleuderröhrchen von v. FELLENBERG (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **3**. 213; C. **1912**. II. 1850). Die erhaltene Menge cmm multipliziert mit 0,021 gibt den Citronensäuregehalt in g in 1 l Wein. Es gelang nicht, die nach dem ursprünglichen Verfahren von DENIGÈS und die nach dem von BAIER und NEUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **29**. 410; C. **1915**. II. 205) abgeänderten Verf. von DENIGÈS erhaltenen Ndd. in gleicher Weise zu einer quan-

titativen Best. zu verwenden. (Vgl. auch KUNZ, Arch. f. Chemie u. Mikroskopie in ihrer Anwendung a. d. öffentl. Verw.-Dienst **1914**. Heft 6; C. **1915**. I. 99. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **6**. 247—51. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes. RÜHLE.

Th. von Fellenberg. *Über minderwertige Zimte. Eine colorimetrische Bestimmungsmethode des Zimtaldehyds in Zimt.* I. Über minderwertige Zimte. Sie werden zunächst von botanischer Seite aus besprochen. Bei der lebensmittelchemischen Unters. der Gewürze kommt es gelegentlich darauf an, nicht nur festzustellen, ob ein in botanischem Sinne reines Gewürz vorliegt, sondern auch darauf ob das Gewürz die ihm eigentümlichen Geruch- u. Geschmackstoffe enthält, bezw. in genügender Menge enthält. Nach TSCHIRCH (Handbuch der Pharmakognosie II. Teil, 1268) steht der Wert einer Zimtrinde im umgekehrten Verhältnisse zu der Menge seiner Schleimzellen u. im direkten zu der Zahl der Ölzellen. Indes darf man einen Zimt nicht von vornherein als minderwertig einschätzen, wenn er schleimig ist. Vf. erscheint es angezeigt, die Beurteilung nicht mehr nur auf die Menge der äth. Öle, sondern in erster Linie auf deren eigenartigsten Bestandteil, den *Zimtaldehyd*, zu begründen. Bei den untersuchten Zimten ist ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Schleim und dem Gehalt an äth. Ölen oder Zimtaldehyd nicht zu erkennen.

II. Eine colorimetrische Bestimmung des Zimtaldehyds in Zimt. Es werden zunächst die Grundlagen des Verf. erörtert. Die colorimetrische Best. ist begründet auf der Farbenrk., die Zimtaldehyd mit konz. H_2SO_4 und *Isobutylalkohol*, der durch die Einw. der H_2SO_4 in *Isobutylen* übergeht (vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **1**. 311; C. **1911**. I. 1254), gibt. Die erforderlichen Lsgg. sind: 1. Zimtaldehydlsg. von 2% Zimtaldehyd in 38%ig. A. (40 Tle. A. von 95% auf 100 Tle. verd.), hergestellt durch Lösen von $\frac{20}{n}$ g Zimtaldehydbisulfitverb. zum Liter, wobei n den Gehalt der Bisulfitverb. an Zimtaldehyd bedeutet. Die Bisulfitverb. und die Typlsg. sind im Gegensatz zu reinem Zimtaldehyd recht haltbar (nach 4 Wochen war noch keine Veränderung bemerkbar). Ggw. von etwas Benzaldehyd in der Typlsg. wirkt nicht schädlich. Der Gehalt der Bisulfitverb. an Zimtaldehyd wird durch Bromjodtitration bestimmt. Es werden etwa 0,1 g der Bisulfitverb. mit 100 ccm $^1/_{50}$-n. Bromat-Bromitlsg. und 10 ccm konz. HCl versetzt, nach 20 Minuten fügt man 3 ccm 10%ig. KJ-Lsg. hinzu und titriert wie üblich. Verbrauch auf 1 Mol. der Bisulfitverb. 4 Atome Br. Ferner werden etwa 1 g der Bisulfitverb. mit 50 ccm $^1/_{50}$-n. Jodlsg. und 2 ccm konz. HCl versetzt u. 6—7 Min. bei 50° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird wie üblich zurücktitriert. Verbrauch auf 1 Mol. Bisulfitverb. 2 Mol. Jod. Bei der reinen Bisulfitverb. muß der Bromverbrauch doppelt so groß sein, wie der Jodverbrauch. 1000 ccm n. (BrJ-)Lsg. entsprechen $\frac{132{,}1}{2}$ g Zimtaldehyd. — 2. Etwa 38%ig. A. — 3. 5%ig. Lsg. von Isobutylalkohol in 95%ig. A. — Es wird wie folgt verfahren: 1 g Zimt versetzt man in einem 400 ccm-Kolben mit 40 ccm 95%ig. A. und hält am absteigenden Kühler 10 Min. ganz schwach im Sieden; vorgelegt wird ein 100 ccm-Meßkölbchen. Dann destilliert man den Rest des A. bis auf 5—10 ccm ab, fügt 100 ccm w. ausgekochtes W. hinzu und destilliert ziemlich schnell ab, bis das Destillat mit der zuerst übergegangenen A. nahezu 100 ccm beträgt, und ergänzt es auf 100 ccm. 5 ccm des Destillats versetzt man in einem 100 ccm-Meßkölbchen mit 2 ccm Isobutylalkohollsg. und 3 ccm 38%ig. A., gibt vorsichtig 20 ccm konz. H_2SO_4 zu, schwenkt um und läßt $^3/_4$ Stdn. stehen. Ebenso werden 5 ccm der Typlsg. behandelt. Nach $^3/_4$ Stdn. vergleicht man die Färbungen im Colorimeter, am besten in dem von DUBOSQ. Je nach Bedürfnis kann man mit verd. H_2SO_4 (2 Raumteile konz. H_2SO_4

und 1 Raumteil W.) verdünnen. Die erhaltene Farbstärke multipliziert man mit 2 und liest in der beigegebenen Tabelle den dazu gehörigen Prozentgehalt an Zimtaldehyd ab; beträgt die Farbstärke 0,85 mal derjenigen des Typs, so ist $2 \times 0{,}85 = 1{,}70$, entsprechend 1,76% Zimtaldehyd. Je schwächer eine Färbung ist, desto mehr zieht sie nach gelblich, je stärker, desto mehr nach blau hin; deshalb muß auch das Ansteigen der Farbstärke mit der Konzentration nicht ganz gleich verlaufen, wie die bereits genannte Tabelle zeigt, in der die Farbstärke (F) 2 dem Gehalte an Zimtaldehyd (Z) der Typlsg. von 2% gleichgesetzt ist. Die Tabelle ist:

F	% Z	F	% Z	F	% Z
0,2	0,24	1,4	1,48	2,4	2,35
0,4	0,45	1,6	1,67	2,6	2,52
0,6	0,65	1,8	1,85	2,8	2,70
0,8	0,86	2,0	2,0	3,0	2,90
1,0	1,07	2,2	2,18	3,2	3,09
1,2	1,28				

Bei den untersuchten Ceylonzimten (9 Proben) betrug der Gehalt an Zimtaldehyd 1,31—1,84, im Mittel 1,64%, bei Cassiazimt (7 Proben) 1,23—2,77, im Mittel 1,77%. Eine Probe Zimtblüten enthielt 3,73%. Der nach dem „Schweizerischen Lebensmittelbuche", 2. Auflage, erforderliche Mindestgehalt an äth. Ölen von 1% erscheint zu niedrig gegriffen. Auch sollte nicht nur ein Mindestgehalt an äth. Ölen verlangt werden, sondern auch an Zimtaldehyd, für den die Mindestgrenze auf 1,2% festgesetzt werden sollte. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 254—66. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: F. Schaffer.].) Rühle.

Th. von Fellenberg, *Eine colorimetrische Bestimmungsmethode von Vanillin in Vanille.* Es werden zunächst die Grundlagen des Verf. erörtert; die colorimetrische Best. ist ebenso wie die des Zimtaldehyds (vgl. vorst. Ref.) begründet auf der Färbung, die Vanillin mit konz. H_2SO_4 und Isobutylalkohol gibt. Weiterhin wird noch an Hand von Verss. die Verteilung des Vanillins in der Vanillefrucht besprochen, deren Kenntnis für die Probenahme von Bedeutung ist. Es hat sich gezeigt, daß in linearer Richtung das Mittelstück ziemlich genau dem mittleren Gehalte der ganzen Frucht entspricht; bei Entnahme einer Durchschnittsprobe wird man danach entweder das Mittelstück oder zwei von der Mitte gleich weit entfernte Stücke oder zwei solche Stücke zusammen mit dem Mittelstück entnehmen. Hinsichtlich der Verteilung im Querschnitte hat sich gezeigt, daß die äußeren Teile, zu etwa 30% der Gesamtfrucht angenommen, prozentual nicht wesentlich mehr Vanillin enthalten, als der übrige Rest von etwa 70%. — Es wird wie folgt verfahren: Die Vanillefrucht wird roh gewogen und mit der Scheere derart in mehrere Stücke zerschnitten, daß eine Durchschnittsprobe von etwa 1 g entnommen werden kann (s. vorst. Ref.), sie wird genau gewogen und in Querscheiben von etwa 1—2 mm Dicke, die noch an einer Stelle zusammenhängen sollen, geschnitten. Man extrahiert nun unter vier Malen mit zusammen 90 ccm W. am Rückflußkühler, indem man jedesmal 3—5 Min. kocht und den etwas erkalteten Auszug durch einen Trichter ohne Filter in einen 100 ccm-Meßkolben gibt. Zum Schlusse knetet man die Probe mehrmals mit einigen ccm W. aus. Der erkaltene braune Auszug wird zur Marke aufgefüllt und mit 0,5 g Kieselgur anhaltend kräftig geschüttelt und filtriert. 50 ccm dieses Filtrats werden fünfmal mit äthylalkoholfreiem Ä. ausgeschüttelt, indem man das erste Mal 50, dann je 25 ccm Ä. verwendet. Die äth. Lsg. wird mit etwas $CaCl_2$ versetzt, nach 5—10 Min. filtriert, der Ä. abdestilliert u. durch Einblasen von Luft die Reste des Ä. entfernt. Dann

setzt man etwa 30 ccm Wasser hinzu, erwärmt auf 50—60°, um das Vanillin vo Wachsteilchen zu lösen, gießt die Lsg. in ein 100 ccm-Kölbchen, füllt zur Mark auf und filtriert. Das Filtrat dient zur Farbenrk. Als Vergleichslsg. dient ein wss. Lsg. von 0,1 g reinem Vanillin (F. 80—81°) in 1 l, als Reagens eine 1%ig Lsg. von Isobutylalkohol in 95%ig. A. Man versetzt 5 ccm der zu untersuchen den Lsg. in einem 100 ccm-Meßkölbchen mit 5 ccm der Isobutylalkohollsg., läß vorsichtig 20 ccm reine konz. H_2SO_4 zufließen, schwenkt um und läßt $^3/_4$ Stdr stehen. Ebenso werden 5 ccm der Typlsg. behandelt. Je nach Belieben kan man die entstandenen Färbungen mit verd. H_2SO_4 (1 Raumteil konz. H_2SO_4 un 1 Raumteil W.) verdünnen. Der Vanillingehalt beträgt $\frac{4\,a}{g}$, worin a den i 5 ccm der Endlsg. gefundenen mg Vanillin u. g dem Gewichte der angewendete Vanille in g entspricht. a wird aus der Farbstärke, bezogen auf Typlsg. = nach folgender Tabelle gefunden:

Farbstärke	mg Vanillin in 5 ccm Lsg.	Farbstärke	mg Vanillin in 5 ccm Lsg
0,2	0,101	1,0	0,500
0,4	0,206	1,2	0,612
0,6	0,310	1,4	0,737
0,8	0,405	1,6	0,860
		1,8	0,982

Bei Vanille, die der Fälschung durch Überziehen mit Vanillin verdächtig is wird empfohlen, Vanillinbestst. in den äußeren Schichten und im Innern getren vorzunehmen. Normale Vanille zeigt dabei keine großen Unterschiede, wenn d äußere Schicht etwa 30% der Gesamtfrucht beträgt. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **6**. 267—74. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: F. SCHAFFER. RÜHLE.

Julius Franzos, *Beitrag zur Ermittlung eines Phenolglucuronsäureharnes.* V hat die Beobachtung gemacht, daß ein zuckerfreier Harn, welcher eine gepaar Glucuronsäure enthielt, durch einen 10%ig. Zusatz von Bleiessig von dieser noc nicht befreit wurde, daß es vielmehr eines 20%ig. Zusatzes von Bleiessig bedürft um die vorhandene Linksdrehung des Harnes zu beseitigen. Vf. empfiehlt dahe den zu polarisierenden Zuckerharn stets mit 20% Bleiessig zu versetzen, um sich zu sein, daß etwa vorhandene gepaarte Glucuronsäuren entfernt werden. (Ztsch Allg. Österr. Apoth.-Ver. **53**. 433—34. 25/12. 1915. Prag. Lab. d. Einhornapothek DÜSTERBEHN.

C. van Wisselingh, *Über den Nachweis des Gerbstoffes in der Pflanze u über seine physiologische Bedeutung.* Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind C. **1910**. I. 1730 referiert; nachzutragen ist folgendes: Bei Spirogyra kommt d Gerbstoff in der Zellflüssigkeit u. nicht im Protoplasma oder in der Zellwand vo Gegen Reagenzien verhält er sich dem Tannin sehr ähnlich. Bei der mikrochem schen Unters. müssen die Gerbstoffreagenzien unter ganz bestimmten Bedingung angewandt werden. Um den Gerbstoff mittels J-KJ-Lsg. nachzuweisen, behandel man die durch Erwärmen in W. auf 60° abgetöteten Spirogyrazellen mit der Ls und nach einiger Zeit mit dest. W.; der Kern mit den Nucleolen färben sic dunkelrotviolett. *Cu-Acetat* eignet sich infolge seiner Giftigkeit nicht zur Au findung des Sitzes des Gerbstoffes. Sehr ungünstige Resultate erhielt Vf. m *Methylenblau*. Es wurde ferner der schädliche Einfluß von *Antipyrin* und *Kaffe* auf das Wachstum der Zellen untersucht. Durch größere Gaben wurde das Wach tum völlig gehemmt. Bei kurzer Einw. (10 Min.) wurde ein schädlicher Einfl nicht beobachtet. (Pharmaceutisch Weekblad **52**. 1349—55. 18/9. 1915.) SCHÖN.

C. van Wisselingh, *Intervitale Niederschläge.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. hat bei Spirogyra, bei Crassulaceenblättern usw. die mit $(NH_4)_2CO_3$, Antipyrin, Kaffein und anderen basischen Stoffen erhaltenen Ndd. untersucht und gefunden, daß es sich um *Gerbstoff*niederschläge handelt. Die Ndd. bestehen aus dickfl. Tröpfchen, welche BROWNsche Bewegung zeigen und sich langsam in große farblose Kugeln umwandeln. Die Ndd. entstehen in der Zellflüssigkeit und nicht im Zytoplasma, wie BOKORNY annimmt. Nach manchen Forschern zeigen die intervitalen Ndd. Eiweißrkk. Mit Ausnahme der Rk. mit H_2SO_4 und Zucker eignen sich die Eiweißrkk. nicht zur mkr. Unters. Mit H_2SO_4 (85,5%) u. Zucker färben sich bei Spirogyra die Protoplasten hellrot, die Nucleolen dunkler. Zum indirekten *Eiweißnachweis* bei mikrochemischen Unterss. eignet sich die Rk. mit Tannin- und J-KJ-Lsg. Behandelt man Eiweiß in Tanninlsg. mit J-KJ, so erhält man eine violette Färbung. Die Rk. läßt sich bei Spirogyra anwenden, eine Gerbstofflsg. ist aber unnötig, da die Zellflüssigkeit gerbstoffhaltig ist. Bei den erhaltenen intervitalen Ndd. konnte Vf. mit keinem einzigen Reagens Eiweiß nachweisen. In aus Spiragyrozellen dargestellten Eiweiß-Gerbstoffndd. kann man aber sowohl Eiweiß wie Gerbstoff nachweisen. Die intervitalen Ndd. mit basischen Stoffen können also weder Eiweiß- noch Eiweiß-Gerbstoffndd. sein. Die Angaben von PFEFFER über die Fällung des Gerbstoffes in lebenden Zellen mit *Methylenblau* sind nach Untersuchungen des Vfs. unrichtig. Methylenblau ist als Gerbstoffreagens unbrauchbar und für das Leben äußerst schädlich. (Pharmaceutisch Weekblad **52**. 1355—59. 18/9. 1915.) SCHÖNFELD.

K. Gorter, *Mitteilungen über Kautschuk. IV. Der Viscositätsindex zur vorläufigen Beurteilung der Qualität.* Das *Viscosimeter* von OSTWALD ist für praktische Unterss. zu umständlich. Zur *Best. der Viscosität* verwendet Vf. eine Pipette mit 10 cm langem, capillarem Ausflußrohr, dessen Öffnung einen Durchmesser von 1,42 mm besitzt. Die Grundzahl des Viscosimeters ist 9,8 bei 26°. Die Pipette hat zwischen den beiden Teilstrichen 1 Vol. von 15 ccm. Sie paßt auf einen Erlenmeyerkolben von 150 ccm. 1 g Kautschuk wird in einer braunen Flasche mit 120 ccm Bzl. (thiophenhaltig) geschüttelt u. nach 24 Stdn. durch Watte filtriert. Nach Best. der Konzentration der Lsg. wird die Viscosität bestimmt. Die Beststs. sind ebenso gut brauchbar für praktische Zwecke wie die nach OSTWALD ausgeführten. Dies folgt daraus, daß die Ausflußzeiten für beide Viscosimeter in einem praktisch konstanten Verhältnis zueinander stehen. Die relative Viscosität einer Kautschuklösung ist gleich der Ausflußzeit, geteilt durch die Grundzahl des Viscosimeters für das verwendete Lösungsmittel. Geeicht wird das Viscosimeter durch Best. der Grundzahl. Die Viscositätszahl einer Kautschuklsg. ist von den Dimensionen des verwendeten Viscosimeters abhängig. Um vergleichbare Werte zu erhalten, muß also stets derselbe App. verwendet werden. Die Logarithmen der Viscositäten im Verhältnis zu der Konz. der Lsgg. liegen praktisch auf einer nach rechts laufenden Linie, die durch einen Punkt geht, der auf einem Abstand von 0,3—0 (Ursprung der Koordinaten) liegt. Dies gilt für Heveakautschuk. Auf diese Eigenschaft wurde eine einfache praktische Methode gegründet, um praktisch den Log. der Viscosität einer 1%ig. Lsg. abzuleiten. Dieser Log. wird *Viscositätsindex* (V.-I.) genannt. V.-I. ist ein Maß für die Qualität von Kautschuk; je höher V.-I., desto besser ist das Produkt. Der Faktor, mit dem der V.-I. multipliziert werden muß, um die Zugfestigkeit zu bekommen, ist gleich 70. Die Viscositätszahl von FOL ist kein direkter Maßstab für die Qualität von Kautschuk. Bei Viscositätsbeststs. ist es nicht notwendig, die Temp. mit Hilfe eines Thermostaten konstant zu halten. Denn für die Qualitätsbeurteilung ist nicht die Viscosität, sondern V.-I. maßgebend. Letztere Größe ist aber viel weniger von der Temp. abhängig, als die Viscosität; für je 1° ändert sich der Log.

um 0,005. (Departament van Landbouw, Nijverheid en Handel, Mededeeling over Rubber. N. 4. Sep. vom Vf. 51 Seiten. 1915.) SCHÖNFELD.

Otto Bujwid, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Bakterienmengen.* V einer auf chemisch-analytischer Wage gewogenen Schrägagarkultur werden mitte eines dünnen, gebogenen, am Ende zugeschmolzenen Glasröhrchens 5—12 mg e nommen und, durch Rückwägung genau bestimmt, in einem kleinen Glaszylind mit 10 ccm physiologischer NaCl-Lsg. oder 0,5%ig. Phenollsg. zu einer gleic mäßigen Aufschwemmung „*a*" geschüttelt. Der Rest der Kultur wird mit 2—3 cc Abspüllsg. aufgeschwemmt, der sorgfältig abgespülte Bakterienrasen bis zu 4 od 5 ccm mit der Abspüllsg. vermengt, und so die Trübung „*b*" hergestellt, der Volumen genau zu messen ist. Hiervon wird nun mittels einer in $^1/_{100}$ ccm geteilt Pipette vorsichtig so viel in einen physikalisch mit dem von *a* übereinstimmende mit 10 ccm Abfüllsg. beschickten Zylinder „*c*" gegeben, bis dessen Trübung = ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 286—88. 29/12. 1915. Kraka Serotherapeut. Inst.) SPIEGEL.

Vladimir Busila, *Ein thermolabiler syphilitischer „Immunkörper". Modifikatic der Technik der Wassermannschen Reaktion.* In Blut und Cerebrospinalfl. d Luetiker finden sich zwei „Reagine", von denen eins bei 30 Minuten langem E hitzen auf 56° stabil, das andere labil ist. Beide können nebeneinander vorhande sein oder nur eins von ihnen. Im ersten Falle muß Erwärmen die positive R abschwächen, bei Vorhandensein von lediglich thermostabilem sie unverände lassen, von lediglich thermolabilem aber zum Verschwinden bringen. Der letzt Fall kommt häufig, besonders bei latenter u. Nervensyphilis vor, daher sind Verfl die mit aktivem Serum arbeiten, nicht zu entbehren. Von diesen ist das a besten ausgearbeitete von BAUER-HECHT-BUSILA (vgl. HECHT, Ztschr. f. Immun tätsforsch. u. exper. Therapie I. **5**. 572; C. **1910**. I. 2131) nicht anwendbar, wen das Serum kein oder nur sehr wenig Hämolysin enthält. Dieser Mangel wird b seitigt, indem der natürliche hämolytische Amboceptor des inaktivierten Serum titriert wird, und ferner das aktive Serum desselben Kranken nach Zufügung de selben Menge Erythrocyten, aber von nur so viel Meerschweinchenkomplement, wi vonnöten ist; diese Menge wird durch Verss. mit abnehmenden Zusätzen ermittel (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 279—83. 29/12. 1915. Bukares Inst. f. Pathologie u. Bakteriologie.) SPIEGEL.

Technische Chemie.

Th. Diehl, *Chemiker und chemische Industrie im Ausland.* Vortrag, gehalte in der Sitzung des Märkischen Bezirksvereins am 21. September 1915. Den Inhal des Vortrages bildet im wesentlichen ein Auszug aus weiteren Veröffentlichunge der „Dokumente zu Englands Handelskrieg" von A. HESSE und H. GROSZMAN (vgl. auch Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 309; C. **1915**. II. 927). (Ztschr. f. angew. Ch **28**. 441—44. 9/11. 1915.) PFLÜCKE.

A. Sieverts und **W. Wippelmann**, *Die Struktur von Kupferniederschläge aus der technischen Galvanoplastik.* (WIPPELMANN, Diss, Leipzig 1914; SIEVERT und WIPPELMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **91**. 1; C. **1915**. I. 524.) Alle untersuchte technischen Kupferndd. haben krystallinisches *Gefüge*. Die Krystallite wachse stets annähernd senkrecht zur Kathodenfläche. In der mit kleinen kathodische Stromdichten (0,01—0,02 Amp./qcm.) arbeitenden gewöhnlichen Galvano

lastik entstehen Ndd. mit grobkrystallinischem Gefüge. Die Anordnung der Krystallite ist nicht immer regelmäßig; Störungen treten besonders in später niedergeschlagenen Schichten dickerer Ndd. auf. Auch die Schnellgalvanoplastik Stromdichte 0,03—0,10 Amp./qcm.) gibt grobkrystallinisches Metall; die Anordnung der Krystallite ist weniger regelmäßig als bei dem langsamen Verf. Der Nd. aus dem Rapidgalvanoplastikbad (Stromdichte 0,15—0,20 Amp./qcm) zeigt höchst unregelmäßiges Gefüge, zahlreiche fächerförmige Krystallitgruppen, Fugen und Spalten. Die nach dem Elmoreverf. mit Achatglättung auf rotierender Kathode hergestellten Kupferrohre sind feinkrystallinisch und zeigen im Querschnitt eine Reihe zur Kathodenfläche paralleler Schichten.

Die an den Formseiten technischner Nd. gemessenen *Ritzhärten* weichen sehr erheblich untereinander ab. Hohe Stromdichte und lebhafte Bewegung des Elektrolyten scheinen die Ritzhärte der Formseite zu vergrößern. Die Badseite der Ndd. zeigte bei feinkrystallinischem Gefüge die größten Ritzhärten. (Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 287—310. 11/11. [31/8.] 1915. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Baudrexel, *Die Chemie der Gärungsgewerbe.* Fortschritte im Jahre 1914. Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 437—40. 29/10. 445—48. 9/11. 455—56. 16/11. [29/9.] 915.) JUNG.

H. Rüdiger, *Die Spiritus- und Spirituspräparateindustrie im Jahre 1914.* Bericht über die Spirituserzeugung im Betriebsjahre 1914 und über die auf den Gebieten der Industrie und Chemie des *Methyl-* und *Äthylalkohols*, des *Kollodiums*, der *alkoh. Gärung*, der *Formaldehyd*präparate usw. erschienenen Arbeiten und Patente. (Chem. Ind. **38**. 485—500. Nov. 533—45. Dez. 1915. Frankfurt a. O.) SCHÖNFELD.

H. J. Backer, *Molekulargewichtsbestimmungen einiger pflanzlichen Öle.* Es wurde die Gefrierpunktserniedrigung einiger Pflanzenfette in Bzl. bestimmt; die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

	VZ.	Gefrierpunktsdepression 15 ccm Bzl.			Mittleres Molekulargewicht	
					ber. aus der Depression	ber. aus der VZ.
		0,5 g Öl	1 g Öl	2 g Öl	$M = \frac{185{,}6}{\Delta p\ (0{,}5)}$	$M = \frac{168000}{V}$
Cocosfett . . .	257	0,303	0,619	1,317	613	654
Erdnußöl . . .	191	0,231	0,471	1,017	803	880
Baumwollsaatöl .	196	0,231	0,485	1,044	803	857
Desgl., gehärtet, F. 48—48,5° .	195	0,210	0,449	—	884	862
Leinöl	192	0,233	0,488	1,055	796	875
Maisöl	192	0,233	0,481	1,034	796	875
Senföl	178	0,200	0,422	0,935	928	944
Olivenöl	193	0,231	0,482	1,032	803	870
Palmkernöl. . .	251	0,288	0,595	1,260	644	669
Rüböl.	175	0,208	0,436	0,944	892	960
Ricinusöl . . .	180	0,220	0,377	0,672	844	933
„ . . .	182	0,180	0,340	0,610	1031	923
Sesamöl	191	0,232	0,482	1,033	800	880
Sojabohnenöl . .	194	0,237	0,486	1,060	783	866

Der Gefrierpunkt fällt also schneller, als der Zunahme der Konzentration ent-

sprechen würde. Die *Best. der Gefrierpunkte* liefert infolge der erforderlich hohen Konzentration keine genauen Werte für das *Molekulargewicht*. Sie liefe aber ein praktisches Merkmal, wie die VZ. Bei Massenanalysen würde sie me Zeit erfordern, als die Best. der VZ., auch ist ihr Genauigkeitsgrad geringer. B Ricinusöl und bei „geblasenen" und „gekochten" Ölen ist wahrscheinlich die hol Viscosität und D. die Folge der anormalen Molekulargröße. Während aber b letzterer die großen Moleküle durch Polymerisation u. Kondensation aus kleiner Molekülen entstanden sind, ist bei Ricinusöl eine mit der Konzentration zune mende Assoziation der Moleküle anzunehmen. — Die Best. der Gefrierpunkt erniedrigung wird am besten bei einer Konzentration von 1 g Öl (filtriert) 15 ccm Bzl. ausgeführt. (Chemisch Weekblad **12**. 1034—40. 20/11. 1915. Amste dam. Lab. des Dep. der Finanzen.) SCHÖNFELD.

Ludwig W. Schmidt, *Zur Lage des deutschen Farbstoffgeschäfts in den Ve einigten Staaten von Amerika.* Schilderung der durch den Krieg geschaffenen Lag (Chem. Ind. **38**. 477—79. Nov. 1915. New York.) SCHÖNFELD.

K. Bruhn, *Das Naphthalin und seine Verwendung insbesondere als Treibmitt für Explosionskraftmaschinen.* Vf. bespricht die Eigenschaften des Naphthalin die es für die Verwendung als Motorenbetriebsstoff geeignet machen, sowie d Entwicklung des Naphthalinmotorbaues u. die Wirtschaftlichkeit des Naphthali motors im Vergleich zu anderen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **58**. 579—83. 2/1 592—95. 9/10. 1915. Essen.) PFLÜCKE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 290150 vom 3/3. 1914. [7/2. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 275698; C. **1914**. II. 274.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren z Erzeugung echter, schwarzer Färbungen auf Baumwolle.* Nach dem Hauptpate werden die Färbungen der Trisazofarbstoffe (aus p,p'-Diamidophenylamin, seine Homologen oder Derivaten mit 2,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure als Mittelkor ponente u. Resorcin als Endkomponente) auf der Faser mit *Formaldehyd* behande Er können ohne Beeinträchtigung der Licht- und der Waschechtheit auch Tri azofarbstoffe verwendet werden, in denen die 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäu durch die *2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfosäure*, oder in den so erhaltenen Farbstoffe oder in den Farbstoffen des Hauptpatentes 1 oder 2 Mol. Resorcin durch m-Amin phenol ersetzt sind. Man erhält so rotstichigschwarze Färbungen.

Kl. 12o. Nr. 290209 vom 31/3. 1914. [8/2. 1916].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. Main, *Verfahren z Darstellung von Tetrachlorbenzalchlorid.* Es wurde gefunden, daß die Seitenkette chlorierung des Tetrachlortoluols nicht erst beim Kp. von 280° vor sich geh sondern daß eine Temp. von 100—130° ausreicht. Die B. von Spaltungsprodukte wird hierdurch vollkommen verhindert; die Gewichtszunahme läßt sich bei dies niedrigen Temp. genau feststellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich durc Belichtung, z. B. mit einer Quecksilberbogenlampe, derartig beschleunigen, da fast gar kein überschüssiges Chlor, sondern nur Chlorwasserstoff fortgeht. *Tetr chlorbenzalchlorid*, Kp. 305—306°, gibt mit starker Schwefelsäure bei 90° den *Tetr*

Chlorbenzaldehyd, lange, farblose Nadeln (aus Petroläther), F. 97—98°; ll. in Ä., ll. in Bzl. oder Chlf., wl. in A. oder Petroläther, fast unl. in W.; Lsg. in konz. Schwefelsäure schwach gelb. Die Bisulfitdoppelverb. ist wl. in k. W.

Kl. 12o. Nr. 290210 vom 22/1. 1913. [7/2. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216267; C. **1909**. II. 2104.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Alkalisalze von Quecksilberverbindungen.* Die Quecksilberverbb. der *Benzoesulfosäuren* werden mit Alkalien behandelt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. des Dinatriumsalzes der *Mercuribenzoesulfosäure* aus m-Sulfobenzoesäure.

Kl. 12p. Nr. 290205 vom 15/10. 1913. [11/2. 1916].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Acidylsalicyloylderivaten des Theobromins* der allgemeinen Formel $C_7H_7O_2N_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot R$ (worin R einen Säurerest, wie z. B. Acetyl, Benzoyl oder Carbomethoxyl, bedeutet), darin bestehend, daß man Acidylsalicylsäurechloride auf Metallsalze des *Theobromins* unter Vermeidung einer zu hohen Reaktionstemperatur einwirken läßt. — Aus Theobrominblei, Chlf. und *Acetylsalicylsäurechlorid* oder aus Theobrominnatrium und Acetsalicylsäurechlorid in Bzl. erhält man *Acetsalicyloyltheobromin*, F. 198—199°. — *Carbomethoxysalicyloyltheobromin* krystallisiert aus Methylalkohol in Blättchen, F. 218°. — *Benzoylsalicyloyltheobromin*, feine, weiße Nädelchen (aus h. Amylalkohol), F. 220—223° (unscharf), fast unl. in W., A., Ä. und Bzl., wl. in h. Xylol.

Kl. 12q. Nr. 290084 vom 30/6. 1914. [2/2. 1916].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von substituierten Mercaptanen der Anthrachinonreihe.* Beim Erhitzen von α-Amino-, bezw. α-Oxyanthrachinon mit konz. Schwefelalkalien entstehen in glatter Rk. Amino- u. Oxyanthrachinonmercaptane. Die Rk. erfolgt in der Weise, daß unter Erhaltung des α-Substituenten der Mercaptanrest in o-Stellung zu jenem eintritt. Das Verf. ist auch auf Substitutionsprodd. des 1-Amino- u. 1-Oxyanthrachinons anwendbar, wenn die o-Stellung zur 1-Amino-, bezw. 1-Oxygruppe frei ist. In gleicher Weise lassen sich auch α,α-Diaminoanthrachinone, α,α-Dioxyanthrachinone, α,α-Oxyaminoanthrachinone, ferner α-Polyamino- und α-Polyoxyanthrachinone mit freien o-Stellungen in die entsprechenden Mercaptanderivate überführen. — *1-Aminoanthrachinon* gibt mit geschm. Schwefelnatrium bei 140° das *1-Amino-2-mercaptoanthrachinon*, rotes Pulver, unbeständig u. nicht rein darstellbar; Lsg. in verd. Natronlauge violettblau; das Natriumsalz krystallisiert in rötlich schwarzbraunen Nadeln; Lsg. in W. violettblau, in Pyridin grünblau; die rote Lsg. in konz. Schwefelsäure verblaßt nach kurzem Stehen. Die alkoh.-alkal. Lsg. des Mercaptans gibt mit p-Toluolsulfosäureäthylester den Äthyläther des Mercaptans; dunkelrote Nadeln (aus verd. Eg.), F. 155—156°. — Behandelt man die alkal. Lsg. des Mercaptans mit Hypochlorit, so erhält man *1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure*, die durch ein gelbrotes, in Chlorkaliumlsg. wl. Kaliumsalz charakterisiert ist. — Das aus *1-Oxyanthrachinon* durch Erhitzen mit Schwefelnatrium auf 150° dargestellte *Monothioalizarin*, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{OH}_{SH}$, ist ein bräunlichgelbes Pulver, in Natronlauge swl.; oxydiert sich leicht zum Disulfid; die alkal. Lsg. gibt mit Hypochlorit das Natriumsalz der *1-Oxyanthrachinon-2-sulfosäure*, rötlich mussivgoldglänzende Blättchen. — Aus *1,5-Diaminoanthrachinon* u. Schwefelnatrium bei 150° dargestelltes *1,5-Diaminoanthrachinon-2,6-dimercaptan* bildet ein Kaliumsalz, das bei 80—90° durch Ätzkali ausgesalzen wird; die wss. Lsg. des Kaliumsalzes

gibt mit verd. Essigsäure das freie Dimercaptan, ein braunrotes Pulver. — *1-Amin-4-oxyanthrachinon* liefert mit Schwefel u. Schwefelnatrium bei 140—150° *1-Amin-4-oxy-2-mercaptoanthrachinon*, ein bräunlich bordeauxrotes Pulver, in W. unl., Ls in Pyridin rotviolett, auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge reinblau, in kor Schwefelsäure leuchtend rot, auf Zusatz von Borsäure violett. — *Chinizarin* (*1, Dioxyanthrachinon*) gibt mit geschm. Schwefelnatrium bei 140—150° *2-Mercapt 1,4-dioxyanthrachinon*, braunrotes Pulver, Lsg. in Schwefelsäure blaurot, auf Zusa von Borsäure rotviolett; Lsg. in Pyridin braunorange, auf Zusatz von Natronlau violettblau.

Kl. 23c. Nr. 290185 vom 21/12. 1906. [8/2. 1916].

A. Schmitz, Düsseldorf-Oberkassel, *Verfahren zur Darstellung von türkischro ölartigen Produkten*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Ricinusöl* mit *Oxyricino säure* in der Wärme vermischt, das Gemisch erkalten läßt, mit Schwefelsäu sulfiert, wäscht, u. es dann mit einem Alkali auf wasserl. Öl einstellt. Die Prod geben zum Unterschiede von den gewöhnlichen *Türkischrotölen* mit kalkhaltige Brunnenwasser keine unl. Kalkseife; sie sind deshalb durch die Vermeidung d Kalkseifenflecke wertvoll für die Textilindustrie.

Kl. 38h. Nr. 290186 vom 21/2. 1914. [7/2. 1916].

Friedrich Bub, Falkenberg, Bez. Halle, *Verfahren zum Konservieren von Ho* Das Holz wird entweder mit der Lsg. eines Gemisches von Fluorsalzen mit Me curichlorid oder aufeinanderfolgend mit Lsgg. von Fluorsalzen und Mercurichlor behandelt.

Kl. 45l. Nr. 290240 vom 3/11. 1914. [8/2. 1916].

Georg Rupprecht, Hamburg, *Verfahren zum Schwefeln von Pflanzenkulture* dadurch gekennzeichnet, daß Schwefel unter dem Schutze eines das Brennen b hindernden Gases, wie z. B. Kohlensäure, Stickstoff usw., zum Verdampfen u Ausströmen gebracht wird, wobei der Gasstrom zum schnelleren Heraustreiben d Schwefeldämpfe durch den geschmolzenen Schwefel geleitet wird.

Kl. 48c. Nr. 290054 vom 4/11. 1913. [31/1. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 289103; C. **1916**. I. 200.)

Westf. Stanz- & Emaillierwerke A.-G., vorm. J. & H. Kerkmann, Ahl in Westf., *Verfahren zur Herstellung von Emailglasur*, dadurch gekennzeichnet, d dem Emailsatz anstatt des Metallpulvers in W. l. Metallverbb. von der Art zug setzt werden, daß sie sich bei der beim Emaillieren angewendeten Temp. zers.

Kl. 53e. Nr. 289929 vom 21/5. 1914. [25/1. 1916].
(Die Priorität der englischen Anmeldung vom 30/3. 1914 ist beansprucht.)
(Zus.-Pat. zu Nr. 268536; C. **1914**. I. 322.)

Fritz Gössel, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes f Kuh- oder Muttermilch aus der Sojabohne oder ähnlichen Samen oder Samengemische* Um dem Endprod. einen besseren Geschmack zu geben, wird der nach dem Ver des Hauptpat. unter Anwendung von Alkaliphosphat oder ähnlichen Substanz aus den Sojabohnen o. dgl. erhaltene wss. Auszug in geeigneter Weise, z. B. dur Zentrifugieren, entfettet. Das Prod. wird entsprechend dem Verf. des Hauptpa weiter verarbeitet u. mit einem zur menschlichen Ernährung geeigneten Fett od Fettgemisch emulgiert.

Kl. 89c. Nr. 290188 vom 22/10. 1912. [8/2. 1916].

Askan Müller, Hohenau, Nieder-Österreich, *Verfahren zum Kalken von Rübe*

ohsäften (*Diffusions- oder Preßsäften*), dadurch gekennzeichnet, daß den Säften vor der bei ihrem Eintritt in ein Heizgefäß ein Teil des geschiedenen, also erwärmten und gekalkten, Rübensaftes aus dem Betriebe, zum Zwecke der Erzielung einer alkal. Rk., zugesetzt wird.

Bibliographie.

Auerbach, F., Die Physik im Kriege. Allgemein verständliche Darstellung der Grundlagen moderner Kriegstechnik. 2., vermehrte Auflage. Jena 1915. kl. 8. VI u. 209 SS. mit 110 Figuren. Mark 3,20.

Bilecki, A., Gedanken über das periodische System der chemischen Elemente. Troppau 1915. gr. 8. 31 SS. m. 1 Tafel u. 4 Figuren. Mark 1,50.

Böeseken, J., Overzicht der Koolwaterstoffen. Gedeelte I. Delft 1915. 8. XI u. 301 pg. Gebunden. Mark 11.

Böhler, A., Antworten aus dem Universum. (Äther u. Atome, ihr physikalisches u. chemisches Verhalten usw.) Schaffhausen 1914. kl. 8. 24 SS.

Bokhorst, S. C., Onderzoekingen der toetsing van de Theorie der Allotropie. Amsterdam 1915. 8. 120 pg.

Bottler, M., Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenindustrie. Halle 1915. gr. 8. V u. 66 SS. Mark 4,50.

Chemie und Biologie der Milch. Untersuchung von Speisefetten u. Ölen. (Aus: Nahrungsmittelchemie in Vorträgen.) Leipzig 1915. gr. 8. Mark 4.

Die **Erforschung** des Zellstoffwechsels. Die biologische Eiweißdifferenzierung. (Aus: Nahrungsmittelchemie in Vorträgen.) Leipzig 1915. gr. 8. Mark 4.

Feitler, S., Die Technologie der Landwirtschaftlichen Industrien. Teil III: Gärungstechnik. Abteilung 2: Spiritusindustrie (Preßhefe- und Branntweinfabrikation). Wien 1915. gr. 8. VIII u. 224 SS. mit 24 Figuren. Mark 4,40.

Teil III. Abteil. 1 (Bierbrauerei). 1914. 278 SS. mit 110 Fig. Mark 5,20. — Teil I u. II (Zuckerfabrikation; Stärke u. Stärkeindustrie). 1913. 190 und 109 SS. mit 114 Fig. Mark 6,60.

Friedländer, P., Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt. Teil XI: 1912 bis 1914. Berlin 1915. Lex. 8. VII u. 1284 SS. Mark 68.

Teil I—X: 1877—1912. Mark 488.

Herzberg, W., Papierprüfung. Anleitung zum Untersuchen von Papier. 4., vermehrte Auflage. Berlin 1915. gr. 8. XII u. 276 SS. mit 23 Tafeln (3 coloriert) u. 98 Figuren. Leinenband. Mark 14.

Hesse, A., und **Grossmann, H.**, Englands Handelskrieg und die Chemische Industrie. Stuttgart 1915. (Aus der HERZschen Sammlung Chem. und Chem.-technischer Vorträge.) gr. 8. III u. 304 SS. Mark 12.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von **R. Meyer**. Jahrg. 24: 1914. Braunschweig 1915. gr. 8. XI u. 478 SS. Mark 16.

Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie für das Jahr 1914. Jahrgang 60. Bearbeitet von **B. Rassow, P. F. Schmidt u. W. Everding**. Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1915. gr. 8. XVIII u. 530 SS. m. 101 Figuren. Mark 17.

Jahrgang 60, jetzt vollständig in 2 Teilen, 724 und 548 SS. m. 429 Fig. Mark 34.

König, A., Über die elektrische Aktivierung des Stickstoffs. Karlsruhe 1914. 42 SS. Mark 2.

Kraemer, H., Scientific and applied Pharmacognosy. Philadelphia 1915. 8. a. 900 pg. with 300 plates, representing about 1000 figures. Mark 25.

Kreutz, S., Elemente der Theorie der Krystallstruktur. 2 Teile (I: Text u. Tafel, II: Stereogramme). Leipzig 1915. gr. 8. VIII u. 175 SS. m. 18 Tafel. 85 Stereogrammen u. 40 Figuren. Mark 12.

Laue, M. v., Wellenoptik. Mit Beitrag über spezielle Beugungsprobleme v. **P. S. Epstein.** Leipzig (Enzykl. Math. Wiss.) 1915. gr. 8. 167 SS. m. Figuren.

Le Blanc, M., Lehrbuch der Elektrochemie. 6., vermehrte Auflage. Leipzig 191. 8. mit 31 Figuren. Mark 8.

Leffmann, H., Analysis of Milk and Milk-products. 4. edition. Philadelphia 191. 8. cloth. Mark 6.

Lewkowitsch, J. J., Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Wax. 5. edition, rewritten and enlarged. Volume III. New York 1915. roy. VIII and 483 pg. with illustrations. cloth. Mark 32.

The complete work, 3 volumes, 1913—1915; 692, 451 and 491 pg. wi illustr. cloth. Mark 90.

Lorenz, M., Die okkulte Bedeutung der Edelsteine. Leipzig 1915. 8. Mark 1,

Marshall, A., Explosives, their Manufacture, Properties, Tests and History. P ladelphia 1915. 8. with illustrations. cloth. Mark 35.

Mayer, J. E., Die Abwässer; ihre Beseitigung und Reinigung. Leipzig 1915. Mark 3.

Michenfelder, C., Die Materialbewegung in chemisch-technischen Betrieben. Leip 1915. gr. 8. mit 33 Tafeln u. Figuren. Mark 13.

Muhlert, F., Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen. Leipzig 19 gr. 8. VIII u. 278 SS. mit 54 Figuren. Mark 12.

Niemann, W., Die Salzvorräte der Sahara. Ihre Natur u. Verwertung. Leip 1914. 8. 170 SS. mit 1 Karte.

Osann, B., Lehrbuch der Eisenhüttenkunde. Band I: Roheisenerzeugung. Leip 1915. gr. 8. 664 SS. mit 17 Tafeln u. 407 Figuren. Mark 29.

Ostwald, W., Abhandlungen und Vorträge allgemeinen Inhaltes. Neue Ausgal Leipzig 1915. gr. 8. 468 SS. Mark 8.

Enthält Aufsätze und Reden über allgemeine und physikalische Chem Elektrochemie, Energetik und Philosophie, Technik und Volkswirtschaft, sow Biographien hervorragender Chemiker.

Poulsson, E., Lehrbuch der Pharmakologie für Ärzte und Studierende. Deutsc Originalausgabe besorgt von **F. Leskien**, mit Einleitung von W. Strau 3. Auflage. Leipzig 1915. gr. 8. VIII u. 591 SS. mit 3 Figuren. Mark 13,

Remmler, H., Herstellung der Sulfitlauge. (Schriften des Vereins der Zellsto u. Papierchemiker. Band 8.) Berlin 1915. gr. 8. III u. 64 SS. mit 14 Figur Leinenband. Mark 5.

Schmid, B., Lehrbuch der Mineralogie und Geologie für höhere Lehranstalt 3., neubearbeitete Auflage. (2 Teile.) Tl. I: Mineralogie. Esslingen 1915. XI u. 124 SS. mit z. T. farbigen Figuren. Halbleinenband. Mark 2,60.

Steensma, F. A., Methoden der chemische en microscopische Diagnostiek. 3. v meerderde druk. Amsterdam 1915. 8. VI u. 157 pg. Mark 5.

Wien, W., Ziele und Methoden der theoretischen Physik. Würzburg 1914. 39 SS. Mark 1,50.

Schluß der Redaktion: den 14. Februar 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 10.** **8. März.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

Williams D. Harkins und **Ernest D. Wilson**, *Energiebeziehungen bei der Bildung komplexer Atome.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1367. 1383. 1396; C. **1915**. II. 643. 644.) Nachzutragen ist: Vff. berechnen die Änderung der M. infolge der abgegebenen Energie beim Zerfall von 1 Mol Radium zu etwa 0,0307 g. In diesem Umfang vermag die Relativitätstheorie den Abweichungen von der PROUTschen Regel Rechnung zu tragen. (Philos. Magazine [6] **30**. 723—34. Nov. [29/5.] 1915. Univ. of Chicago.) BYK.

Gerhard C. Schmidt und **Bernhard Hinteler**, *Über Adsorption.* (5. Abhandlung.) (Vgl. SCHMIDT-WALTER, Kolloid-Zeitschrift **14**. 242; C. **1914**. II. 288.) Es wird die Adsorption der Dämpfe von *Bzl.*, *Hexan*, CS_2, *Chlf.*, *Aceton*, *A.*, *Methylalkohol* und *Wasser* an Kohle untersucht. Die Sättigung ist bei n. Fll. angenähert umgekehrt proportional dem Molekularvolumen im fl. Zustand. Bei assoziierten Fll. ist das Prod. aus Sättigung und Molekularvolumen teils größer, teils kleiner als bei den n. Die Exponentialformel:

$$c_1 = k c_2^{\alpha} \quad \text{oder:} \quad \pi = \left(\frac{c_2}{S}\right)^{\alpha},$$

wo c_1 die Konzentration oder den dieser proportionalen Druck, c_2 die adsorbierte Menge, k und α zwei aus den Beobachtungen zu berechnende Konstanten, π die Dampftension und S die Sättigung bedeuten, gibt die Verss. größtenteils bis zur Sättigung gut wieder. — Die G. C. SCHMIDTsche Formel:

$$\frac{(a-x)}{v} S = K e^{\frac{A(s-x)}{S}} \cdot x,$$

wo $\frac{a-x}{v}$ die Konzentration oder den dieser proportionalen Druck, S die Sättigung, x die adsorbierte Menge, K u. A zwei Konstanten bedeuten, gibt die Verss. bei Bzl. wieder, versagt aber bei allen anderen Substanzen. Sie darf daher als Adsorptionstherme nicht benutzt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 103—23. 11/1. 1916. [10/8. 1915.] Münster i. W. Physikal. Inst.) BYK.

Ch. de Rohden, *Bestimmung der Dissoziationskonstanten der schwachen Basen und ihre Titration nach der Leitfähigkeitsmethode.* Vf. fügt zur Lsg. der Base wachsende Mengen S. unter gleichzeitiger Best. der Leitfähigkeit. Er erhält so eine Kurve, die die Leitfähigkeit als Funktion des Säurezusatzes darstellt, und deren Form die Ermittlung der Dissoziationskonstante gestattet. Während bei früheren Beststs. dieser Art bei der Berechnung die absoluten Werte der Leitfähigkeit eine Rolle spielten, benutzt Vf. nur die relativen Werte. Infolgedessen ist die Anwesenheit leitender Verunreinigungen nicht gefährlich für die Genauigkeit

des Resultates. Der Dissoziationsgrad des Neutralsalzes muß bei der Berechnun als Korrektion berücksichtigt werden. Vf. wendet die Methode auf *Anilin*, *p-* u *o-Chloranilin an.* (Journ. de Chim. physique **13**. 261—301. 15/11. 1915. [Okt. 191 Lausanne. Univ.-Lab. f. physikal. Chemie.) Byk.

J. Chaudier, *Experimentelle Untersuchungen über das magnetische Rotation vermögen verflüssigter Gase.* Die experimentelle Unters. des magnetischen Rotation vermögens einer Anzahl verflüssigter Gase zeigt, daß dieses sich bei einigen de Quadrat der Wellenlänge umgekehrt proportional verhält, so bei SO_2, CH_3Cl, N N_2O, während andere, wie O_2 u. CO_2, von dieser Regel abweichen u. größere (CO oder kleinere (O_2) Rotationen ergeben. Mit Ausnahme von CO_2 folgen die Dämpf dieser verflüssigten Gase einem Gesetz über magnetische Rotationsdispersion, da dem für die sie erzeugenden Fll. geltenden sehr ähnlich ist. Es scheint keine Be ziehung zwischen dem Dispersionsgesetz u. der chemischen Konstitution der unte suchten Körper zu bestehen. Indes weisen CO_2 und CS_2 eine gleichartige magn tische Rotationsdispersion auf. O_2 unterscheidet sich sehr deutlich von den andere beobachteten Substanzen durch seine schwache Dispersion sowohl im fl. als auc im gasförmigen Zustande. Berechnet man das magnetische Rotationsvermöge verdampfter Fll. unter der Voraussetzung, daß das molekulare magnetische Ro tationsvermögen beim Übergang vom fl. in den gasförmigen Zustand unverände bleibt, so ist der berechnete Wert größer oder ebensogroß wie der direkt beol achtete. Für die untersuchten Substanzen scheint eine Beziehung zwischen de Veränderung des magnetischen Rotationsvermögens und dem Gesetz der magnet schen Rotationsdispersion beim Übergang vom fl. in den gasförmigen Zustand z existieren. Das molekulare magnetische Rotationsvermögen bleibt bei dem Übe gang vom fl. in den festen Zustand unverändert bestehen. (Ann. Phys. [9] 2 127—41. Aug. 1914.) Byk.

W. M. Hicks, *Bemerkung über die Berechnung von Spektrallinien.* (Vgl. Pro Royal Soc. London. Serie A. **91**. 451; C. **1915**. II. 584.) Vf. zeigt an einem Be spiel, wie die numerische Berechnung einer Spektralserie mit Hilfe der vo Rydberg gegebenen Tabellen zu führen ist. (Philos. Magazine [6] **30**. 734—3 Nov. 1915. The University Sheffield.) Byk.

L. Holborn, *Die Temperaturskala der physikalisch-technischen Reichsanstalt un die Vereinheitlichung der Temperaturmessung.* Im Anschluß an die thermodynamisch Temp.-Skala hat die Reichsanstalt für verschiedene Temp.-Intervalle praktisch Skalen ausgearbeitet. So läßt sich zwischen dem F. des Hg (—38,89°) u. dem K des S (+444,55°) ein Pt-Widerstandsthermometer benutzen, das an den 3 Punkte 0, 100 und 444,55° zu eichen und mittels einer quadratischen Gleichung zu inte polieren ist. Im Temp.-Bereich zwischen 444,55 und 1100° werden als Fixpunkt die FF. von Sb (630°), Ag (960,5°), Au (1063°), Cu (1083°) benutzt. Zur Inte polation dient in diesem Intervall ein Thermoelement aus Pt u. Pt-Rh. Oberhal 1100° dient als Grundlage die Messung der schwarzen Strahlung. Unterhalb empfiehlt Vf. als Gebrauchsnormal wiederum das Pt-Thermometer, das in diese Bereich allerdings keine quadratische Gleichung zuläßt, sondern eine größere An zahl von Fixpunkten, etwa die Kpp. von CO_2, O_2 und H_2, erfordert. (Ztschr. Elektrochem. **21**. 559—62. 1/12. 1915. Charlottenburg. Physikal.-techn. Reichsanstalt Byk.

Anorganische Chemie.

O. Hackl, *Bedeutung und Ziele der Mikrochemie.* Vf. verspricht sich mehr von er qualitativen als von der quantitativen Mikrochemie. Er teilt dann einige Verss. ir *Krystallisation von As_2O_3* mit, die sich auf den Einfluß des „Milieus" beziehen. ei Zusatz von KNO_3 + HCl resultieren keine deutlichen Krystalle, bei Zusatz n KNO_3 + HNO_3 dagegen deutliche, ebenso bei Zusatz von $NaNO_3$ + HCl. ei Zusatz von NaCl + HNO_3 erfolgt keine gute Krystallisation, obwohl nach der nentheorie diese Lsg. mit der vorher genannten identisch sein sollte. Solche eobachtungen geben vielleicht künftig Aufschluß darüber, wie die verschiedenen nen in gemischten Salzlsgg. miteinander zu Salzen verbunden sind, ein Problem, is für die Ionentheorie unlösbar erscheint u. für die Mineralwasserchemie wichtig t. So mag vielleicht analog dem Obigen z. B. eine Lsg. von 2NaCl + $MgSO_4$ nen anderen Einfluß auf manche Rkk. ausüben, als eine solche von Na_2SO_4 + gCl_2. Wegen der Kleinheit der Krystalle ist für die Mikrochemie eine Steigerung r Vergrößerung wünschenswert, wobei aber Immersionssysteme meist ausscheiden. urch Übereinanderschalten von zwei Mikroskopen gelangte Vf. zu Vergrößerungen n 1 : 10 000 linear, so daß er bei NH_4Cl-Überschuß in ammoniakalischer Lsg. die rmen der AgCl-Sterne genauer studieren und deren Wachstum und Aneinander- gerung verfolgen konnte. Hierbei genügte Auerlicht. Rein praktisch kann die ikrochemie z. B. zur Prüfung auf Reinheit quantitativer Ndd. u. auf Vollständig- it solcher Fällungen dienen. (Verh. geol. Reichsanstalt Wien **1914**. 79—82; N. hrb. f. Mineral. **1915**. II. 295—96. Ref. JOHNSEN.) ETZOLD.

P. P. Ewald, *Interferenzaufnahme eines Graphitkrystalls und Ermittlung des chsenverhältnisses von Graphit.* Bei der Unters. eines Graphitkrystalls nach dem AUE-FRIEDRICH-KNIPPINGschen Verf. zeigt die Verteilung der Flecken hexagonale mmetrie, das Achsenverhältnis ergab sich zu 1,63. (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. iss. **1914**. 325—27; N. Jahrb. f. Mineral. **1915**. II. 298. Ref. JOHNSEN.) ETZOLD.

A. M. Tyndall, *Ionenbeweglichkeiten im Wasserstoff.* Ein Zusatz von 0,0002% zu reinem H_2 hat einen merklichen Einfluß auf die Beweglichkeit der nega- en Ionen, der bei fortgesetzter Entladung bald verschwindet. (Philos. Magazine **30**. 743—44. Nov. [16/10.] 1915. Univ. Bristol.) BYK.

L. H. Borgström, *Angenäherte Bestimmung der Siedepunkte einiger Alkali- loide.* Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus um 10—20° differierenden stst. LiCl 1360°. NaCl 1490°. KCl 1500°. NaBr 1455°. KBr 1435°. NaJ 1350°. J 1420°. (Tidskriften Teknikern Meddelanden från finska kemistsamfundet **24**; Jahrb. f. Mineral. **1915**. II. 298—99. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

G. Spacu, *Komplexe Eisensalze. V.* (Vgl. Ann. scient. Univ. Jassy **9**. 117; **1915**. II. 349.) *Verb.* $[Fe(Py_2)(H_2O)](KSO_4)_3$, durch 45 Minuten langes Kochen n 5 g des äußerst fein pulverisierten Doppelsulfates $FeSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$ mit 30 g ridin am Rückflußkühler unter ständigem Rühren, krystallinisches, blaßgelbes lver, fast unl. in W., durch welches es allmählich unter Abscheidung von Ferro- drat hydrolysiert wird, gleicht im übrigen den korrespondierenden NH_4- u. Na- zen. — *Verb.* $(FePy_4)(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O = [Fe(Py_2)(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$, durch tdg. Schütteln von 10 g Eisenalaun, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$, mit 50 g Pyridin l Stehenlassen der M. während 8—10 Tagen unter zeitweiligem Umschütteln, orphes, braunrotes Pulver, unl. in W., durch welches es allmählich unter Ab-

scheidung von Ferrihydrat hydrolysiert wird, unl. in A., Ä., Chlf., Pyridin u. Aceton, ll. in verd. SS. — *Verb.* $[Fe_2(Py)(NH_3)_7](SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 4H_2O$ = $[Fe(I$ $(NH_3)_3(H_2O)_2][Fe(NH_3)_4(H_2O)_2](SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$, durch $2^1/_2$-stdg. Überleiten eines kr tigen, trocknen NH_3-Stromes über die Verb. $(Fe_2Py_4)(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 4H_2O$, dunk braunes Pulver, welches durch W. sofort unter Abscheidung von Ferrihydrat hyd lysiert wird und sich an der Luft unter Entw. von NH_3 zers., daher nur in ein NH_3-Atmosphäre aufzubewahren ist; unl. in fast allen Lösungsmitteln, l. in ve SS. — *Verb.* $[Fe_2(Py)(NH_3)_7](SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$ = $[Fe(Py)(NH_3)_3(H_2O)_2][Fe(NE$ $(H_2O)_2](SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$, erhalten wie die vorhergehende Verb., gleicht dieser in ih Eigenschaften.

Verb. $[Cu(Py_2)Cl_4](NH_4)_2$, durch Schütteln des Doppelchlorids, $CuCl_2 \cdot 2NH_4($ $2H_2O$, mit Pyridin, amorphes, grünlichblaues, wenig luftbeständiges Pulver, l. k. W., wird durch h. W. unter Abscheidung von Cuprihydrat hydrolysiert, wl. A., Chlf., Pyridin, unl. in Ä., Aceton, Toluol, l. in verd. SS. — Die Best. des M Gew. der schwarzvioletten Modifikation der Verb. $(FePy_4)(SCN)_3$ (Ann. scient. Un Jassy **8**. 175; C. **1914**. II. 608) nach Beckmann u. Waentig bei Tempp. unt halb —40° ergab in Chloroformlsg. Werte, die erkennen lassen, daß es sich um Stereoisomeres, um die cis-Modifikation der gelben trans-Modifikation von Gro mann und Hünseler handelt. (Ann. scient. Univ. Jassy **9**. 337—50. 1915. Jas Lab. f. anorg. Chem. d. Univ.) Düsterbehn

C. Chappell, *Die Rückkrystallisation von deformiertem Eisen.* Plastisch anspruchtes Eisen zeigt beim Ausglühen unterhalb 900° Rückkrystallisation, ind die deformierten Krystalle zunächst in kleinere Krystalle zerfallen, welche dar zu größeren Krystallen wachsen. Das Maß der Kornverfeinerung wächst p portional dem Grade der plastischen Deformation. Plastisch deformiertes Ei befindet sich bezüglich seiner krystallinen Struktur in einem metastabilen Glei gewichtszustand. Die Deformation findet längs der Gleitebene statt. Die Rü krystallisationstemp. sinkt mit steigendem Deformationsgrad. Bei genügend lan Zeit ist die Rückkrystallisation größtenteils bei 700—750° beendet; sie begi bereits bei 350° bemerklich zu werden. Besonders grobe Krystalle bilden sich der Rückkrystallisation von praktisch kohlenstofffreiem Eisen. Ggw. von Kohl stoff vermindert die Größe der groben Krystalle. Die Rückkrystallisation k zur *Sichtbarmachung der Fließlinien in deformiertem Eisen* verwendet werd (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **13**. 6—16. Oktober. 17—27. November 19 Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) Groschuff

Ellen Gleditsch, *Die Lebensdauer des Radiums.* Vf. hat die Zunahme *Radium*gehaltes von Lsgg. von Ioniumpräparaten gemessen, die aus verschiede Uranmineralien (Uraninit, Cleveit, Bröggerit) erhalten worden waren. Aus Resultaten, welche die am sorgfältigsten hergestellten Ioniumlsgg. ergaben, fol für die Zerfallskonstante des Radiums ein Wert von 4,22 bezw. $4{,}14 \times 10^{-4}$ Jahren Dem entspricht eine Halbwertzeit des Ra von 1642 bezw. 1674 Jahren. Dies gebnis stimmt sehr genau mit dem von Rutherford erhaltenen Wert über (Amer. Journ. Science, Silliman [4] **41**. 112—24. Jan. 1916. [11/10. 1915.] Y Univ. Sloane Lab. u. Kristiania.) Buggi

J. C. Mc Lennan und **Raymond C. Dearle**, *Über das infrarote Emissi spektrum des Quecksilberbogens.* (Vgl. Mc Lennan und Henderson, Proc. Roa Soc. London. Serie A. **91**. 485; C. **1915**. II. 877.) Dreizehn Linien wurden infraroten Spektrum des Hg-Bogens zwischen den Wellenlängen 1,00 μ u. 3,0 μ eingetragen. Das Vorhandensein der Linie bei 1,04 μ, die von Coblentz u. G

ngegeben, aber von späteren Forschern nicht wieder gefunden war, wurde durch lie Entdeckung einer Linie bei 1,038 μ bestätigt. Das Vorhandensein von wenigstens iner Linie mit einer größeren Wellenlänge als 1,70 μ wurde durch die Entdeckung iner Linie bei 3,02 μ bewiesen, was ebenfalls mit der Arbeit von COBLENTZ und EER in Einklang steht. Drei neue Linien wurden im Infrarot bei 1,038 μ, 1,090 μ nd 1,270 μ entdeckt. Vff. weisen darauf hin, daß die Frequenzunterschiede für lie Linien 1,038 μ, 1,270 μ und 3,02 μ dieselben sind wie die die Tripletts in den Nebenserien des Hg-Bogenspektrums charakterisierenden, nämlich $\nu = 2$, p-m, d nd $\nu = 2$, p-m, s. Es wird auch vermutet, daß vielleicht die Linien bei 1,09 μ nd 1,367 μ die dritten u. zweiten Glieder eines ähnlichen Tripletts bilden, dessen rstes Glied in der Nähe von 3,70 μ liegt. (Philos. Magazine [6] **30**. 683—95. Nov. [1/5.] 1915. Physical Lab. University of Toronto.) BYK.

J. C. Mc Lennan und **Evan Edwards**, *Über die Absorptionsspektra von Quecksilber-, Cadmium- und Zinkdämpfen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **30**. 482; C. **1915**. I. 1281.) Im Absorptionsspektrum des nicht leuchtenden Hg-Dampfes wird eine tarke symm. Bande bei $\lambda = 1849{,}6$ Angströmeinheiten, eine diffus komplexe Bande ei $\lambda = 2338$ A.-E. und eine asymm. Bande bei $\lambda = 2536{,}72$ A.-E. nachgewiesen. Die komplexe Bande bei $\lambda = 2338$ A.-E. besteht aus einer Bande von $\lambda = 2313$ A.-E. bis $\lambda = 2320$ A.-E., einer bei $\lambda = 2322$ A.-E., einer bei $\lambda = 2326$ A.-E. nd einer breiteren zwischen $\lambda = 2330$ A.-E. und $\lambda = 2338$ A.-E. Die Unterss. ler Vff. bestätigen die Entdeckungen von WOOD und GUTHRIE, was das Absorpionsspektrum des nichtleuchtenden Cd-Dampfes betrifft. Eine starke symm. Absorptionsbande liegt bei $\lambda = 2288$ A.-E. und eine schmale scharf begrenzte bei $= 3260{,}17$ A.-E. In dem Absorptionsspektrum von nichtleuchtendem Zn ist ine starke symm. Absorptionsbande bei $\lambda = 2139{,}3$ A.-E. und eine sehr schmale charf begrenzte bei $\lambda = 3075{,}99$ A.-E. Mit Ausnahme der Absorptionsbande bei $= 2338$ A.-E. sind alle für die Hg-, Cd- u. Zn-Dämpfe gefundenen Absorptionsanden die ersten Glieder der Serie $\nu = 1{,}5$, S-m, P, oder der Serie $\nu = 2$, p_2-m, S. Philos. Magazine [6] **30**. 695—700. Nov. [1/5.] 1915. Physical Lab. University of Toronto.) BYK.

E. Briner und **R. Senglet**, *Untersuchungen über die Carbide von Aluminium, Nickel und Kupfer.* (Vgl. BRINER u. KUHNE, Journ. de Chim. physique **12**. 432; C. **1914**. II. 943.) Das im elektrischen Ofen erzeugte Aluminiumcarbid wird durch HCl zersetzt, und das gemäß der Gleichung: $Al_4C_3 + 12HCl = 3CH_4 + AlCl_3$ ntstehende Methan gasanalytisch bestimmt. Die Zers. des Carbids bei Ggw. von uft u. im Vakuum verläuft unregelmäßig. Die Rkk. wurden oberhalb 540° unterucht. Die Rk. $Al_4C_3 \rightleftharpoons 4Al + 3C$ ist reversibel. Die Analyse des Nickelarbids wurde chemisch durch Zers. mit Säuren ausgeführt, wobei hier aber kein KW-stoff, sondern nur H_2 und C entsteht. Diese Unterss. wurden durch metallographische Unters. der Struktur von Dünnschliffen ergänzt. Die B. von Nickelarbid nach der Gleichung: $3Ni + C \rightleftharpoons Ni_3C$ erfolgt optimal bei 2100°. Bei ieferer Temp. zerfällt das Carbid in die Komponenten; der Zerfall ist ein schneller ei 1600°, ein relativ langsamer bei 300°. Um also das Carbid im Dünnschliff zu rhalten, muß man schnell von 2000 auf 1000° abkühlen, um die Zers. hintanzuhalten. Bei Erhitzung von Cu u. C auf 1600° kann man bei schnellem Abkühlen ine Strukturänderung bekommen, die auf B. eines Carbids hindeutet, das durch lie schnelle Abkühlung vor der Zers. bewahrt wird. (Journ. de Chim. physique 3. 351—75. 15/11. [Juli.] 1915. Genf. Univ. Lab. f. techn. u. theoret. Chem.) BYK.

Oechsner de Coninck und **Gérard**, *Atomgewicht des Cadmiums.* Zur Reinigung les Cd lösten Vff. das Metall in H_2SO_4, behandelten die Lsg. stundenlang mit H_2S,

wodurch das Cd mit dem Cu und etwas Zn gefällt wird, lösten den Nd. in ko HCl, entfernten den Säureüberschuß durch Abdampfen u. setzten konz. Ammoniu carbonatlsg. in großem Überschuß zu, wodurch nur Cadmiumcarbonat gefi wird. Der Prozeß wurde dreimal wiederholt. Eine gewogene Menge des rei Cadmiumcarbonats wurde sodann im H-Strom zu Metall reduziert. Fünf derart Beistst. führten im Mittel zum At.-Gew. 112,32 für Cd. (C. r. d. l'Acad. des scien **161**. 676—77. [29/11.* 1915].) DÜSTERBEHN

Arthur Rosenheim, *Die Konstitutionsbestimmung der Heteropolysäuren. (2 Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. XII. Mitteilung: Entgegnung an W. Pranc* (Forts. von ROSENHEIM und TRAUBE, Ztschr. f. anorg. Ch. **91**. 75; C. **1915**. I. 9 vgl. ferner PRANDTL, Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 45; C. **1915**. II. 1282.) Vf. fü aus, daß die bloße analytische Unters. des Tatsachenmaterials nicht zur Aufklärı der Strukturmöglichkeiten führen kann; im besonderen ist es wegen der elekt lytischen und hydrolytischen Dissoziation vergebens, an die Erforschung der A logie auf dem Gebiete der heteropolysauren Salze dieselben Erwartungen knüpfen wie an die Substitution bei organischen Verbb. Nach der Theorie v WERNER, MIOLATI und ROSENHEIM sind weder die *Molybdänsäureselenite* $2R_2$ $2SeO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot xH_2O$ und $3R_2O \cdot 2SeO_2 \cdot 8MoO_3 \cdot xH_2O$ von PRANDTL, noch die a logen *Molybdänsäuresulfite*, noch die *Molybdänsäurephosphate* $2R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5Mo($ xH_2O, $2^1/_2R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot xH_2O$ und $3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot xH_2O$ substituierte Pa molybdate; denn die Paramolybdate haben wahrscheinlich nicht die Zus. $3R_2$ $7MoO_3 \cdot xH_2O$, sondern $5R_2O \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$. Da den Molybdänsäurephospha nach Vf. wahrscheinlich die Formel I. zukommt, wäre für die Selenite die Formel

I. $^{III}[P(MoO_4)_2 \cdot OH \cdot O]_2 : MoO_4$ II. $^{III}[Se(MoO_4)_2 \cdot (OH)_2]_2 : MoO_4$

zu diskutieren; da PRANDTL nur die Darst., Analysen und krystallographisch Messungen und keine physikalisch-chemische Daten gibt, so fehlen zur Entscheidu noch die experimentellen Grundlagen.

Weiter zeigt Vf., daß die Unters. der hydrolytischen Vorgänge und die Be des konstitutiv gebundenen W. für die Aufklärung der *Struktur der Heteropo salze* außerordentlich wichtig ist. Als *Krystallwasser* ist die Wassermenge an sehen, welche ein Salzhydrat abgibt, ohne seine chemischen und konstitutiv Eigenschaften zu ändern, als *Konstitutionswasser* diejenige, die dabei noch gebund bleibt. — Die sogenannten Paramolybdänate und Parawolframate sind besond auf Grund ihres Gehaltes an Konstitutionswasser als 6-Wolframsäureaquate, be 6-Molybdänsäureaquate anzusehen. In Analogie hierzu würde sich für die Sa der *Hexavanadinsäure*, $H_4V_6O_{17}$, die Formel $R_4[H_2(VO_3)_6] \cdot xH_2O$ ergeben, und bisher als *Wolframsäurevanadinate* betrachteten Salze sind als *Wolframsäurevanad säureaquate* aufzufassen. Ähnlich liegen die Verhältnisse wahrscheinlich auch einer größeren Anzahl anderer Salze sehr schwacher SS., z. B. bei den Tellurat Andere stärker elektronegativ fungierende Metallsäuren bilden dagegen unzwei haft *Isopolyanionen*, z. B. die Polychromate. — Die gleiche Bedeutung wie Best. des Konstitutionswassers hat auch die Unters. des elektrochemischen V haltens (äquivalentes elektrisches Leitvermögen, „Neutralisationskurven", Wass stoffionenkonzentration) der wss. Lsgg. Nach Verss. gemeinsam mit BRAUER einer Reihe beständiger Heteropolysäuren sind diese, unbeeinflußt von der qu tativen Verschiedenheit der Zentralatome, praktisch gleich stark und etwas stärk als Phosphorsäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 273—86. 11/11. [1/10.] 1915. Berlin Wiss.-chem. Lab.) GROSCHUFF

F. Krüger und **E. Taege**, *Über den Einfluß von Katalysatorgiften auf lichtelektrische Empfindlichkeit des Platins.* Die Messungen der Vff. zeigen, daß

lichtelektrische Empfindlichkeit des Pt durch Beladen mit den typischen Katalysatorgiften H_2S, HCN, CO, erheblich herabgesetzt wird. Am ausgesprochensten ist diese Herabsetzung nach der Einw. von H_2S. In diesem Falle geht sie auch durch wiederholtes Evakuieren u. Luftdurchleiten nicht völlig zurück; hier dürfte sich daher eine Oberflächenschicht von PtS_2 gebildet haben, wie man sie auch zur Erklärung der katalytischen Vergiftung angenommen hat. Ob etwas Ähnliches auch bei den beiden anderen untersuchten Giften, HCN und CO, vorliegt, ist mindestens ungewiß. Hier geht die Erniedrigung der Empfindlichkeit durch längeres Evakuieren und besonders durch Luftdurchleiten stark zurück; es tritt eine Art Erholung ein, wie sie auch bei der Vergiftung bekannt ist; damit hängt wohl auch die relative Kleinheit der beobachteten Effekte bei hohem Vakuum zusammen. Die Beladung des Pt mit N_2 ist unwirksam, entsprechend der katalytisch chemischen und elektrochemischen Indifferenz einer Stickstoffbeladung des Pt. Die Behandlung mit CO_2 gibt eine wenn auch nur geringe Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit; in katalytischer Hinsicht würde damit übereinstimmen, daß CO_2 nach J. W. Döbereiner die zündende Kraft des Pt im Feuerzeuge erhöht. Es erscheint hiernach wohl möglich, daß die leichtere Elektronenabgabe, wie sie einer höheren lichtelektrischen Empfindlichkeit entspricht, mit einer stärkeren katalytischen Wirksamkeit kausal verbunden ist; zu näheren Schlüssen bedürfte es jedoch erst einer Vertiefung unserer Kenntnisse vom Wesen der Katalyse. In praktischer Hinsicht bieten die obigen Verss. wohl insofern Interesse, als sie zeigen, daß lichtelektrische Messungen ein bequemes Mittel zum Nachweis etwaiger Vergiftungen metallischer Katalysatoren darstellen. (Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 562—69. 1/12. [14/10.] 1915. Danzig-Langfuhr. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) Byk.

L. Tschugajew und **I. Tschernjajew**, *Über die Hydroxylaminkomplexe des zweiwertigen Platins.* Es gelang den Vff., sämtliche Glieder der Reihe $[Pt(NH_2OH)_n(NH_3)_{4-n}]X_2$ zu erhalten. Bekannt waren bisher nur die Glieder I. und V., sowie, weniger vollständig, die Verbb. der Gruppe III B. Zur Darst. der Komplexe II., III A. und IV. geht man von dem Peyroneschen Chlorid aus; durch Behandlung mit Hydroxylamin in wss. Lsg. erhält man den Komplex III A., welcher seinerseits bei der Einw. von HCl bei Wasserbadtemp. den gemischten Komplex VI., gelbe, in k. W. wl. Krystalle liefert. Diese Verb. VI. fixiert ziemlich leicht 2 Mol. Hydroxylamin, bezw. NH_3 unter B. der Verbb. II., bezw. IV. Bei der Darst. der letzteren Verbb. bedient man sich am besten des fl. NH_3-Gases im Rohr. Die Verbb. der Gruppe III B. entstehen durch Einw. von Hydroxylamin in wss. Lsg. auf das Chlorid der Reisetschen Base II., oder aus der trans-Modifikation des Komplexes $[Pt2(NH_2OH)Cl_3]$ und fl. NH_3-Gas. Die Verb. III B. bildet mit HCl das Chlorid der Reisetschen Base zurück.

I. $[Pt(NH_2OH)_4]X_2$ II. $[Pt(NH_2OH)_3NH_3]X_2$ IV. $[PtNH_2OH(NH_3)_3]X_2$

V. $[Pt(NH_3)_4]X_2$ III A. $\left[\begin{matrix}OH\cdot NH_2\\OH\cdot NH_2\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\right]X_2$

III B. $\left[\begin{matrix}OH\cdot NH_2\\NH_3\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}NH_3\\NH_2\cdot OH\end{matrix}\right]X_2$ VI. $\begin{matrix}NH_3\\Cl\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}Cl\\NH_2OH\end{matrix}$

Alle Verbb. des Typus $[Pt(NH_2OH)_n(NH_3)_{4-n}]Cl_2$ sind farblose, in W. mehr oder weniger ll. Körper, deren Chloratome ionisiert sind. Die Best. der mol. Leitfähigkeit lieferte Werte, welche auf Elektrolyte des Typus $[Pt\,4\,A]X_2$ hinweisen. Charakterisiert wurden diese Chloride durch die Chloroplatinite, Chloropalladite u. Pikrate. Die Chloroplatinite der Gruppen I., II. und III A. sind violettrosa, diejenigen der Gruppen III B., IV. und V. grün gefärbt.

Das Chlorid IV., $[Pt(NH_3)_3NH_2OH]Cl_2$, bildet mit HCl in der Hitze das Clevesche Salz, $(Pt \cdot 3NH_3 \cdot Cl)Cl$, während das Chlorid II., $(Pt \cdot NH_3 \cdot 3NH_2OH \cdot Cl_2)$ b der gleichen Behandlung die Cossasche S., $(Pt \cdot NH_3 \cdot Cl_3)H$, liefert. (C. r. d. l'Aca des sciences **161**. 637—39. [22/11.* 1915].) Düsterbehn.

L. Tschugajew und **W. Chlopin**, *Über die Reihe der Hydroxopentaminoplatisalze.* (Vgl. Tschugajew u. Wladimirow, C. r. d. l'Acad. des sciences **160**. 84 C. **1915**. II. 781.) Zur Darst. des Carbonats der neuen Reihe der Hydroxopen aminoplatinsalze, $[Pt\,5NH_3(OH)]X_3$, leitet man in ein Gemisch aus 1 g des Peyron schen Chlorids, 2 g Ammoniumcarbonat und überschüssigem NH_3 2—3 Stdn. lan unter gutem Rühren einen kräftigen Strom von Ozon ein. Das Carbonat ist fa unl. in W., ll. in verd. Essigsäure unter CO_2-Entw. und B. des entsprechende Acetats. Durch Umsetzung dieser Acetatlsg. mit den betreffenden SS. erhält ma die anderen Salze dieser Reihe, so das Chlorid, $[Pt\,5NH_3(OH)]Cl_3 + H_2O$, und d Nitrat, $[Pt\,5NH_3(OH)](NO_3)_3$. Das Chlorid bildet rhombische Tafeln, das Nitr wasserfreie Nadeln; beide Salze sind mäßig l. in k., leichter in h. W. Die 3 Chlo atome, bezw. NO_3-Gruppen dieser Salze befinden sich im ionisierteu Zustand während die OH-Gruppe völlig maskiert ist. In Übereinstimmung mit der a gegebenen Konstitution dieser Salze stehen die Werte der mol. Leitfähigkeit. Auße dem wird die Dreiwertigkeit des Ions, $[Pt\,5NH_3(OH)]$, durch die Methode v Schulze und Freundlich bestätigt.

Die beiden Pentaminoplatinsalze, $[Pt\,5NH_3(OH)]X_3$ u. $[Pt\,5NH_3Cl]X_3$, zeichne sich dadurch aus, daß ihre Carbonate und vor allem ihre Sulfate in W. fast völl unl., in Ätzalkalien aber l. sind. Ferner liefern die Chloride, $[Pt\,5NH_3Cl]C$ $[Pt\,5NH_3(OH)]Cl_3$ und $[Pt\,6NH_3]Cl_4$, bei der Reduktion durch Zn in schwach sal saurer Lsg. das Chlorid der Reisetschen Base I, $[Pt\,4NH_3]Cl_2$. (C. r. d. l'Aca des sciences **161**. 699—700. [6/12.* 1915.].) Düsterbehn.

Ide Koifmann, *Über die Silber-Platin-Legierungen und ihre Analyse.* Zur *Dar* von *Silber-Platin-Legierungen* werden abgewogene Mengen beider Metalle im Po zellantiegel (Bayeux) im Hempelschen Ofen unter einer Decke von vorher gesch Natriumchlorid zusammengeschm. und etwa 20 Minuten im Schmelzfluß erhalte nach dem Abkühlen wird die Schmelze in W. gebracht u. die Legierung von d NaCl-Lsg. getrennt. Borax bewährt sich weniger gut als Schutzdecke als NaC ohne Salzdecke treten Ag-Verluste ein. Vf. erhielt Legierungen mit einem Gehs von 5—0,2% Pt. — Durch Einw. von konz. HNO_3 (22° Bé.) auf Ag-Pt-Legierung läßt sich keine quantitative Trennung des Ag vom Pt bewirken; das ungel. bl bende Pt geht auf Zusatz von W. kolloidal in Lsg. Es lassen sich auf diese Wei geradezu *kolloidale wss. Lsgg.* von *Pt* darstellen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genè [4] **40**. 509—13. 15/12. 1915.) Bugge.

Organische Chemie.

A. Loewy und **R. Wolffenstein**, *Über die pharmakodynamische Wirkung v Säureestern des tertiären Trichlorbutylalkohols.* Beschreibung der Tierverss., die s den früher (vgl. S. 136) mitgeteilten Ergebnissen geführt hatten. (Arch. f. ex Pathol. u. Pharmak. **79**. 318—36. 11/1. Berlin. Organ. Lab. der techn. Hochschu u. tierphysiol. Lab. der landwirtschaftl. Hochschule.) Guggenheim.

O. Bailly, *Über den Mechanismus der Einwirkung des dreibasischen Natriu phosphats auf Glycerin-α-monochlorhydrin.* King und Pyman (Journ. Chem. S

London **105**. 1238; C. **1914**. II. 460) wollen durch Behandeln von Trinatriumphosphat mit Glycerin-α-monochlorhydrin in wss. Lsg. in der Kälte im Sinne der Gleichung:

$$Na_3PO_4 + CH_2Cl\cdot CHOH\cdot CH_2OH = NaCl + Na_2PO_4\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH$$

α-Natriumglycerophosphat erhalten haben. Bei einer näheren Unters. des Reaktionsprod. stellte sich jedoch heraus, daß es Dinatriumphosphat enthält, u. daß die Rk. in der Hauptsache im Sinne der beiden folgenden Gleichungen verläuft:

$$Na_3PO_4 + CH_2Cl\cdot CHOH\cdot CH_2OH = Na_2HPO_4 + NaCl + \overline{CH_2\cdot O\cdot CH}\cdot CH_2OH,$$

$$Na_2HPO_4 + \overline{CH_2\cdot O\cdot CH}\cdot CH_2OH = Na_2PO_4\cdot C_3H_5(OH)_2.$$

Es konnte in der Tat festgestellt werden, daß Dinatriumphosphat langsam mit Glycid in dem obigen Sinne reagiert; im Laufe einer Woche gingen nahezu 80% des Glycids in α-Natriumglycerophosphat über. — Die obige Rk. beweist also keineswegs ohne weiteres die Konstitution des gebildeten Glycerophosphats und macht zugleich eine Synthese von β-Glycerophosphat aus Glycerin-β-monochlorhydrin und Trinatriumphosphat aussichtslos. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**, 677—80. [29/11.* 1915.].) DÜSTERBEHN.

Alexander Killen Macbeth, *Die mit einigen organischen Nitroverbindungen entstehenden Färbungen unter besonderer Berücksichtigung des Tetranitromethans.* Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London **107**. 87; C. **1915**. I. 879.) Ein Vers., die Restaffinität oder Reaktionsfähigkeit ähnlicher Stoffe nach der Stärke der mit *Tetranitromethan* erzeugten Farbe vergleichsweise festzustellen, ergab die folgende aufsteigeade Reihe: *Tetrahydro-1,4-pyran, 1,4-Dioxan, 1,4-Thioxan, Tetrahydro-1,4-thiopyran, 1,4-Dithian, 1,4-Dimethylpiperazin.* Weniger roh wird das Verf., wenn man die Änderung der Absorption mit der Zeit beobachtet; hierbei wurde gefunden, daß sich bei 1,4-Dithian und Tetrahydro-1,4-thiopyran das Absorptionsband nach dem Mischen mit Tetranitromethan fast gleich schnell und stark entwickelt, und zwar viel schneller und stärker, als beim 1,4-Thioxan. Hieraus folgt eine Anordnung der drei Stoffe nach ihrer Reaktionsfähigkeit, die mit der von CLARKE (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1788; C. **1913**. I. 163) gefundenen übereinstimmt. Durch negative Substituenten oder Konjugation in der ungesättigten Verb. wird das Auftreten der Färbung mit Tetranitromethan verhindert; Beispiele hierfür sind: *symm. Dichloräthylen, β-Chlorpropylen, Allylchlorid, PCl_3, SCl_2; Fumar-, Malein-, Crotonsäure* und deren Ester, sowie *Amide.* Aromatische Verbb. geben anormale Resultate; so gibt *Benzol*, das ein vollständig konjugiertes System ist, eine deutlich gelbe Färbung mit Tetranitromethan; ähnlich verhalten sich *Chlor-* u. *Brombenzol. Isosafrol* gibt eine stärkere Färbung als *Safrol*, obwohl in jenem die Doppelbindung der Seitenkette mit dem Kern konjugiert ist. PAe. und Chlf. scheinen die Nitritisomerisation des Tetranitromethans zu hemmen, W. fördert sie stark. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1824—27. Dezember [15/11.] 1915. Belfast. QUEEN's Univ. The Sir DONALD CURRIE Labb.) FRANZ.

August Darapsky und **Dietrich Hillers**, *Über das Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure.* Es wurden die bisher unbekannten *Hydrazide der Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure* dargestellt und das Verhalten dieser, sowie des Hydrazids der Cyanessigsäure gegen verschiedene Reagenzien untersucht. *Cyanacethydrazid* liefert durch Einw. salpetriger S. das *Cyanessigsäureazid*, $CN\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$, das das erste Nitrilsäureazid ist. Durch Einw. von Anilin entsteht *Cyanacetanilid*, beim Erhitzen mit A. *Cyan-*

methylurethan. Aus letzterem wird durch anhaltendes Kochen mit verd. HCl *Glykokoll* erhalten, wobei als Zwischenprod. Aminoacetonitril anzunehmen ist, nach dem Reaktionsschema:

$$CN \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2R \longrightarrow CN \cdot CH_2 \cdot NH_2 \longrightarrow NH_3 + CO_2H \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

Die Methode ist für die *Darst. von α-Aminosäuren* unter Anwendung der leicht zugänglichen alkylierten Cyanessigester von Bedeutung. Die B. von Glykokoll aus Cyanessigsäure besitzt stereochemisches Interesse. Aminoessigsäure wird einerseits aus Chloressigsäure durch Umsetzung mit Ammoniak bereitet; da andererseits Chloressigsäure durch Einw. von KCN Cyanessigsäure liefert, so muß aus letzterer nach der Azidreaktion gleichsam ein umgedrehtes Glykokoll hervorgehen. Die von den Vff. gefundene Identität beider Glykokolle bildet somit einen direkten Beweis für die Gleichwertigkeit der beiden das Chloratom u. die Carboxylgruppe tragenden Valenzen des Methankohlenstoffatoms der Essigsäure.

Durch Einw. von *Hydrazinhydrat* auf *Isonitrosocyanessigsäuremethylester* in alkoh. Lsg. wurde das Diammoniumsalz des Esters, durch weitere Einw. von Hydrazin in der Wärme das Diammoniumsalz des *Isonitrosocyanacethydrazids* gewonnen, aus dem das freie Hydrazid mit der ber. Menge HCl erhalten wird. Dieses besitzt infolge der Anwesenheit der sauren Isonitrosogruppe u. des basischen Hydrazinrestes amphoteren Charakter. Mit Benzaldehyd wurde die Benzalverb., mit Aceton die Acetonverbindung erhalten. Durch Einw. von salpetriger S. auf das Diammoniumsalz entsteht *Isonitrosocyanessigsäureazid*, eine beim Erhitzen mit schwachem Knall explodierende Substanz; sie wird durch Einw. von Anilin in *Isonitrosocyanacetanilid* übergeführt, das mit dem Cyanoximidoacetanilid von Dimroth u. Dienstbach (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4070; C. **1909**. I. 188) identisch ist. Durch Kochen mit A. entsteht aus dem Azid *Isonitrosocyanmethylurethan*, das bei der Hydrolyse Oxalsäure, Ammoniak und Hydroxylamin liefert.

Der nach dem Verf. von Conrad und Schulze (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 737; C. **1909**. I. 1088) erhaltene *Nitrocyanessigsäuremethylester*, $CN \cdot CH(NO_2)CO_2CH_3$, liefert durch Einw. von Hydrazinhydrat das Diammoniumsalz des *Nitrocyanacethydrazids*, aus dem beim Schütteln mit Benzaldehyd neben Benzaldazin das freie Azid erhalten wird; dieses wird auch mit 1 Mol. Krystallwasser durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Kaliumnitrocyanessigester und Zerlegung des entstandenen Kaliumsalzes mit verd. HCl enthalten. Beim Erhitzen auf 110—120° und beim Kochen mit W. bildet sich gelbes, wasserfreies Nitrocyanacethydrazid. Die Verb. besitzt ausgesprochen sauren Charakter; sie wird durch langes Kochen mit NaOH nicht zersetzt, bei anhaltendem Erhitzen mit konz. HCl tritt teilweise Zers. ein. Das wasserhaltige, weiße Hydrazid bildet ein weißes Diammoniumsalz, das wasserfreie, gelbe Hydrazid ein gelbrotes Salz, beide sind von der gleichen Zusammensetzung: $CN \cdot (C : NO \cdot O \cdot N_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$; sie bilden mit verd. HCl die Hydrazide zurück, aus denen sie entstanden sind; beim Erhitzen auf 120° entsteht aus beiden Salzen das wasserfreie Hydrazid; das weiße Salz verwandelt sich dabei zunächst in das rote Salz. Das Ammoniumsalz krystallisiert gleichfalls in zwei isomeren Formen: aus dem wasserhaltigen Hydrazid entsteht ein beinahe farbloses Salz, aus dem wasserfreien ein rotgelbes Salz. Auch das Kaliumsalz scheint in zwei isomeren Formen vorzukommen. Nitrocyanacethydrazid vermag somit zwei isomere Reihen von Salzen zu bilden: farblose oder *leuko*-Salze und farbige oder *chromo*-Salze. Seine Isomerie steht in enger Beziehung zu der der Fulminursäure.

Das Benzalnitrocyanacethydrazid verhält sich wie eine starke S.; beim Erwärmen mit W. wird es quantitativ in Benzaldehyd u. wasserfreies Nitrocyanacethydrazid gespalten. Das mittels $NaNO_2$ erhaltene Nitrocyanessigsäureazid, das mit 1 Mol. H_2O krystallisiert, liefert mit Anilin das entsprechende Anilinsalz. Beim Kochen

des Nitrocyanessigsäureazids mit absol. A. trat lebhafte N-Entw. auf. Die Zers. des Azids mit W. lieferte reichliche Mengen Stickstoff, Kohlensäure u. Blausäure neben Kohlenoxyd. Über die Rkk., die die B. dieser Verbb. bedingen, vgl. das Original. — Die Hydrazide der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure u. Nitrocyanessigsäure bilden ihren basischen Eigenschaften nach eine absteigende, dem sauren Charakter nach eine aufsteigende Reihe.

Experimentelles. *Cyanacethydrazid*, $CN \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, erhalten nach v. Rothenburg (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 687; C. **94**. I. 767) aus dem Cyanessigsäuremethylester mit Hydrazinhydrat; F. 114,5—115°. Salzsaures Salz, feine, weiße Krystalle vom F. 145°; sll. in k. W. — *Cyanessigsäureazid*, $CN \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$, B. durch Überschichten einer wss. Lsg. von salzsaurem Cyanacethydrazid mit Ä. und allmähliche Zugabe einer wss. $NaNO_2$-Lsg. in der Kälte; schwach gelbliches, leicht explosives Öl von äußerst stechendem Geruch; gibt in äth. Lsg. mit überschüssigem Anilin *Cyanacetanilid*, weiße Blättchen vom F. 198,5—200°. — *Cyanmethylurethan*, $CN \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, B. durch 1-stünd. Kochen der absol.-alkoh. Lsg. des Cyanessigsäureazids auf dem Wasserbade unter Rückfluß; weiße, äußerst leichte, seidenglänzende Nadeln vom F. 145° aus viel sd. Lg.; sll. in k. A.; zwl. in w. Lg.; liefert bei 24-stünd. Kochen mit überschüssiger 20%ig. HCl unter Rückfluß ein Gemisch von Salmiak und *Glykokolläthylesterchlorhydrat*.

Diammoniumsalz des Isonitrosocyanessigsäuremethylesters, $CN \cdot C(:NON_2H_5) \cdot CO_2CH_3$, erhalten durch Zusatz der berechneten Menge Hydrazinhydrat zur alkoh. Lsg. des Esters; gelbe Krystalle; sll. in W., unl. in Ä., swl. in k. absol. A., leichter in w. A.; sintert bei 78° zusammen, zers. sich völlig bei 100°; liefert in absol. alkoh. Lsg. beim Erwärmen mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad das *Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrazids*, $CN \cdot C(:NON_2H_5) CO \cdot NH \cdot NH_2$; gelbe Nadeln aus verd. A.; zers. sich bei 135°; gibt in wss. Lsg. mit $FeSO_4$ tiefe Violettfärbung, die auf Zusatz von NaOH bestehen bleibt. Silbersalz, mit $AgNO_3$ als brauner Nd. erhalten, zers. sich mit W. bei gelindem Erwärmen unter Schwarzfärbung. Bleisalz, hellbraun, swl. in W. — *Isonitrosocyanacethydrazid*, $CN \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, erhalten durch Zers. des Diammoniumsalzes in konz. wss. Lsg. durch die berechnete Menge konz. HCl unter Eiskühlung; bräunliche, glänzende Blättchen aus h., absol. A.; schm. bei 166° unter lebhafter Zers.; bildet beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. das Diammoniumsalz zurück. Salzsaures Isonitrosocyanacethydrazid; hellgelbe Krystalle; färbt sich beim Erhitzen zunächst rot, dann allmählich dunkel und zers. sich plötzlich bei 204°; sll. in k. W. und A., fast unl. in Ä.

Benzalisonitrosocyanacethydrazid, $CN \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$, erhalten durch tropfenweise Zugabe von Benzaldehyd zur wss. Lsg. des Diammoniumsalzes neben Benzaldazin oder durch Schütteln des Hydrazids mit Benzaldehyd; weißlichgelbe Nadeln vom Zers.-Punkt 148°; sll. in Alkalien mit gelber Farbe; wird aus alkal. Lsg. durch SS. unverändert abgeschieden. — *Acetonisonitrosocyanacethydrazid*, $CN \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$, aus dem Diammoniumsalz mit überschüssigem Aceton, gelbe Krystalle vom F. 205° aus viel sd. A. oder Aceton. — *Isonitrosocyanessigsäureazid*, $CN \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot N_3$, erhalten durch Einw. von HCl und $NaNO_2$ auf die wss. Lsg. des Diammoniumsalzes unter Eiskühlung; schwach gelbe, strahlig krystallinische M.; ll. in Ä., A. und Aceton; explodiert beim Erhitzen auf dem Spatel mit schwachem Knall; spaltet beim Erwärmen mit NaOH Stickstoffnatrium ab; gibt in äth. Lsg. mit Anilin *Isonitrosocyanacetanilid*, das mit Cyanoximidoacetanilid identisch ist. — *Isonitrosocyanmethylurethan*, $CN \cdot C(:NOH) \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, aus dem Azid durch Kochen in alkoh. Lsg.; weiße Krystalle vom F. 96—97° aus w. Bzl.; ll. in A. und Ä.; ll. in w. Bzl., unl. in Lg.; wird beim Kochen mit konz. HCl bis

zum Aufhören der CO_2-Entw. quantitativ in Ammoniak, Hydroxylamin und Oxalsäure gespalten.

Nitrocyanessigsäuremethylester, $CN \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2CH_3 + H_2O$, B. durch Zugabe der berechneten Menge Silbernitratlsg. zur wss. Lsg. des Kaliumsalzes, das nach CONRAD und SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1805) durch Oxydation von Isonitrosocyanessigsäuremethylester mit Kaliumpermanganat gewonnen wurde, und Zerlegung des gebildeten weißen Silbersalzes mit H_2S; weiße, seideglänzende Nädelchen vom F. 76°; ll. in W. und Methylalkohol, schwerer l. in Ä.; verliert im Vakuum unter Verflüssigung sein Krystallwasser und nimmt es beim Stehen an der Luft wieder auf. Kaliumsalz. Weiße, glänzende Blättchen; schm. bei 264—266° unter Zers.; bei Verwendung zur Herst. des freien Methylesters muß das Kaliumsalz so lange aus h. W umkrystallisiert werden, bis es sich klar in k. W. löst; gibt, mit überschüssigem Hydrazinhydrat bis zur Lsg. erwärmt, *Kaliumnitrocyanacethydrazid*. Diammoniumsalz. B. durch Zugabe der berechneten Menge Hydrazinhydrat zur methylalkoh. Lsg. des Esters; F. 168°; sll. in W., schwerer l. in k. Methylalkohol; gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd sofort Benzaldazin; gibt, mit Hydrazinhydrat kurze Zeit auf dem Wasserbade bis zur Lsg. erwärmt, das *Diammoniumsalz des Nitrocyanacethydrazids*.

Nitrocyanacethydrazid, $CN \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, wird mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten bei Zers. der wss. Lsgg. des Diammonium- oder Kaliumsalzes mit verd. HCl; mäßig l. in k. W., leichter beim Erwärmen; scheidet sich bei raschem Abkühlen der h. Lsg. unverändert in weißen Nadeln ab; verliert beim Kochen mit W. oder beim Erhitzen auf 110—120° das Krystallwasser; bildet wasserfrei gelbe, kurze Prismen. Beim Erhitzen im Röhrchen färben sich beide Formen allmählich dunkel; schm. nicht bis 285°; verpufft beim raschen Erhitzen auf dem Spatel ziemlich lebhaft. Löst sich in n. NaOH mit gelbroter Farbe; bei mehrstdg. Kochen färbt sich die Lsg. unter NH_3-Entw. dunkelrot, die erkaltete Lsg. scheidet jedoch beim Ansäuern die Hauptmenge des Hydrazids unverändert aus. Bei 6-stdg. Erhitzen des Hydrazids mit konz. HCl im Rohr auf 120—130° werden größere Mengen Hydrazin abgespalten. Das Diammoniumsalz des Nitrocyanacethydrazids tritt in 2 Formen von der gleichen Zus. $CN \cdot O(:NO \cdot ON_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ auf. Weißes Diammoniumsalz; entsteht aus Nitrocyanessigester-Diammonium und Hydrazinhydrat oder durch Einw. von Hydrazinhydrat auf wasserhaltiges Nitrocyanacethydrazid, das beim Ansäuern der wss. Lsg. des weißen Diammoniumsalzes zurückgebildet wird; ll. in W., schwerer l. in A. und Ä.; färbt sich beim Erhitzen im Röhrchen zunächst rot; sintert gegen 140° und zers. sich gegen 200° unter Aufschäumen; auf dem Spatel rasch erhitzt, verpufft es nach vorübergehender Rotfärbung unter plötzlicher Zers.; geht beim Erhitzen auf 120° nach vorübergehender Rotfärbung langsam in wasserfreies Nitrocyanacethydrazid über. Rotes Diammoniumsalz; erhalten durch Erwärmen des wasserfreien Hydrazids mit Hydrazinhydrat bis zur Lsg. und Zusatz von absol. A. zur Lsg. in orangeroten, glänzenden Kryställchen; sll. in W.; färbt sich, auf dem Spatel rasch erhitzt, gelb und verpufft plötzlich; sintert im Röhrchen zwischen 185—195° und dehnt sich gegen 200° unter Aufschäumen stark aus; gibt bei anhaltendem Erhitzen auf 120° wasserfreies Nitrocyanacethydrazid, das auch beim Ansäuern der roten wss. Lsg. des Salzes erhalten wird. Auch das Ammoniumsalz tritt in 2 Formen derselben Zus. $CN \cdot C(:NO \cdot ONH_4) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ auf. Weißes Ammoniumsalz, fast farblose Nadeln, wird aus dem wasserhaltigen Hydrazin mit Ammoniak erhalten. Rotes Ammoniumsalz. B. aus dem wasserfreien Hydrazid; glänzende, orangegelbe Nadeln. Beide Ammoniumsalze schmelzen, im Röhrchen erhitzt, nicht bis 275°. Das Kaliumsalz tritt in zwei Formen der gleichen Zus. $CN \cdot C(:NO \cdot OK) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ auf. Weißes Kaliumsalz; erhalten durch gelindes Erwärmen von Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester mit

überschüssigem Hydrazinhydrat; sternförmig gruppierte Prismen durch Verdunsten der wss. Lsg.; ll. in k. W., sll. in w. W.; verpufft beim raschen Erhitzen auf dem Spatel ziemlich lebhaft; liefert beim Ansäuern der wss. Lsg. mit verd. HCl wasserhaltiges Nitrocyanacethydrazid. Rotes Kaliumsalz, erhalten durch mehrstdg. Erhitzen von Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester auf dem Wasserbade unter Rückfluß; rote Krystalle; gibt in wss. Lsg. beim Ansäuern das wasserfreie Hydrazid.

Benzalnitrocyanacethydrazid, $CN \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, B. durch Schütteln der filtrierten, mit HCl versetzten wss. Lsg. des wasserhaltigen Hydrazids mit Benzaldehyd; ohne F.; verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech erst bei hoher Temp.; zeigt, mit W. befeuchtet, stark saure Rk.; sll. in k. Natronlauge; wird aus der gelben alkal. Lsg. durch Mineralsäure unverändert abgeschieden; wird durch kurzes Kochen mit W. quantitativ in Benzaldehyd und wasserfreies Hydrazid gespalten.

Nitrocyanessigsäureazid, $CN \cdot CH(NO_2)CO \cdot N_3 + H_2O$, erhalten durch allmähliche Zugabe verd. H_2SO_4 zu dem eiskalten, mit Ä. überschichteten Gemisch der wss. Lsgg. von Nitrocyanacethydrazid und Natriumnitrit; schwach gelbe Krystalle, die an der Luft zu gelbem Öl zerfließen; wird durch w. NaOH rasch verseift; verpufft auf dem Spatel unter lebhaftem Zischen; ll. in W. u. A. in der Kälte ohne Zers.; bei gelindem Erwärmen erfolgt stürmische Gasentw., die beim Kochen quantitativ verläuft. Außer Stickstoff und CO_2 entweichen Ströme von HCN, daneben CO; der Rückstand enthält Ammoniumsalz; über die quantitative Best. des Zersetzungsprod. vgl. das Original. Natriumsalz, gelbliche Nadeln, die beim Erhitzen auf dem Spatel mit lautem Knall explodieren. Anilinsalz, $C_9H_8O_3N_6 + H_2O$. Schwach gelbliche, körnige Krystalle; sll. in k. W., ll. in A.; verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel ziemlich lebhaft; die wss. Lsg. färbt sich bei gelindem Erwärmen dunkel unter Abscheidung eines amorphen, schwarzbraunen Prod. u. Auftreten des Geruches nach Isonitril; NaOH spaltet in wss. Lsg. sofort Anilin ab. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **92**. 297—341. 15/1. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

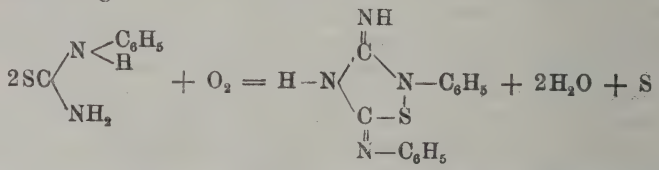
A. Clementi, *Einführung der Guanidingruppe in das Molekül der Polypeptide.* (II. Mitteilung.) (I. Mitteilung: Gazz. chim. ital. **45**. I. 56; C. **1915**. I. 1110.) Vor der Inangriffnahme neuer Synthesen in der Reihe der *Guanidopolypeptide* hat Vf. untersucht, wie sich das einfachste und einzige bisher bekannte Guanidopolypeptid, das *Guanidoglycylglycin*, gegen verdauende Fermente verhält. Es wurde untersucht, ob bei der Einw. von *Trypsin* und *Erepsin* auf die genannte Verb. eine hydrolytische Spaltung in Guanidoglykokoll und Glykokoll eintritt. Vf. hat hierfür nicht die FISCHERsche Esterifikationsmethode, sondern die Titration der freien Aminogruppen mit Formaldehyd verwendet. Es ergab sich, daß sowohl *Trypsin* (Pankreassaft), als auch *Erepsin* (wss. Extrakt aus Kälberdarmschleimhaut) unfähig sind, *Guanidoglycylglycin* zu spalten. Es ist dies der erste Fall, daß eine künstlich in das Molekül eines Polypeptids eingeführte Gruppe das Erepsin der Fähigkeit der Polypeptidspaltung beraubt. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 276—80. 18/10. 1915. Rom. Inst. f. physiolog. Chemie d. Univ.) POSNER.

Ettore Cardoso, *Beitrag zur Untersuchung des kritischen Punktes einiger schwer zu verflüssigenden Gase: Stickstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Methan.* (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **39**. 400; C. **1915**. II. 180.) Es wird ein genauer u. sicher funktionierender Kryostat angegeben. Ein für tiefe Tempp. verwendbares, genaues u. zuverlässiges Thermometer für Fll. wird beschrieben. Ferner wird eine relativ einfache Methode zur Best. der kritischen Daten (t_c und p_c) der Gase, deren kritische Tempp. zwischen —80 u. —160° liegen, mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}10°$ und $\pm 0{,}10$ Atmosphären ausgearbeitet. Mit Hilfe dieser Methode werden die kri-

tischen Daten von vier permanenten Gasen bestimmt: N_2, CO, O_2, CH_4. Dann wird eine Methode zur Best. der kritischen DD. der Gase, deren kritische Tempp. zwischen —80° und —160° liegen, ausgearbeitet. Mit Hilfe dieser Methode werden die DD. von CO u. CH_4 bestimmt. (Journ. de Chim. physique **13**. 312—50. 15/11. 1915. April 1913 bis Okt. 1914.] Genf. Physik. Inst. d. Univ.) Byk.

C. Statescu, *Über die Dispersion von Kohlendioxyd im Ultrarot.* (Vgl. Bulletin de la Section scientifique de l'Académie roumaine **3**. 211; C. **1915**. I. 1105.) Die Messung der Dispersion zwischen 0,8 μ und 13 μ läßt deutlich eine Absorptionsbande bei 4,270 μ und die Andeutung einer solchen bei 14,7 erkennen. (Philos. Magazine [6] **30**. 737—43. Nov. Tübingen. Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

H. Freundlich und **Alf Bjercke**, *Über die Kinetik der durch Kohle beschleunigten Oxydation des Phenylthioharnstoffs.* Die Zers. des Phenylthioharnstoffs an Blutkohle besteht in einer Oxydation desselben durch O_2, bei der sich einmal freier Schwefel bildet und ferner basische organische Stoffe; bei diesen handelt es sich möglicherweise vor allem um einen heterocyclischen, basischen Abkömmling des Thioharnstoffs, die sog. Hectorsche Base. Der Vorgang läßt sich wahrscheinlich durch die Gleichung:



wiedergeben. Der zeitliche Verlauf des Vorganges läßt sich weitgehend durch eine Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{m_0}{v_0}\frac{\sqrt{(O_2)_L}}{x+\xi}$$

integriert:

$$k = \frac{v_0}{2m_0 t}\frac{(x+\xi)^2}{\sqrt{(O_2)_L}}$$

darstellen; hier ist x die Abnahme der Phenylthioharnstoffkonz., t die Zeit, m_0 die ursprüngliche Kohlemenge, v_0 das ursprüngliche Volumen, $(O_2)_L$ die während des Vers. konstant in der Lsg. herrschende O_2-Konz., bezw. der proportionale (O_2)-Druck, ξ die durch die Rk. bedingte Abnahme der Phenylthioharnstoffkonz. bis zur ersten Probenahme, d. h. diejenige, die sich während der Adsorption vollzieht, k eine Konstante. Die Geschwindigkeit des Vorganges ist also unabhängig von der Phenylthioharnstoffkonz., proportional der Wurzel aus der O_2-Konz., proportional dem Verhältnis $\frac{m_0}{v_0}$ und umgekehrt proportional der auf die Gewichtseinheit Kohle gerechneten umgewandelten Menge Phenylthioharnstoff. Der Temp.-Koeffizient ist ziemlich groß, $\frac{k_{35°}}{k_{25°}} = 2{,}3$. Es gilt die Arrheniussche Formel für die Temperaturabhängigkeit.

Der beschriebene, eigenartige kinetische Verlauf des Vorganges läßt sich zwanglos unter der Annahme erklären, daß es sich um einen Diffusionsvorgang handelt, bei dem der stark adsorbierbare Phenylthioharnstoff immer im Überschuß an der Kohle vorhanden ist, während O_2 hinzudiffundiert, und zwar ist er genötigt, durch

ie Schicht der Reaktionsprodd. — Schwefel und HECTORsche Base — hindurch-
ıtreten, die die Kohle umhüllen. Daß der Temp.-Koeffizient groß ist, steht mit
ieser Auffassung nicht in Widerspruch, da die Geschwindigkeitskonstante nicht
ıfach der Diffusionskonstanten proportional ist, und damit bloß deren Temp.-
bhängigkeit in Betracht käme, sondern sie ist auch abhängig von anderen tem-
eraturempfindlichen Größen, z. B. der Löslichkeit des O_2 in der Diffusionsschicht.
er Phenylthioharnstoff wird von der Blutkohle stark gemäß der gewöhnlichen Ad-
ırptionsisotherme adsorbiert. Wie meist nimmt die Adsorption mit steigender
emp. ab. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 1—45. 11/1. 1916. [24/7. 1915.] Braunschweig.
hys.-chem. Inst. der Herzogl. Techn. Hochschule.) BYK.

Wilhelm Strecker und **Charlotte Grossmann**, *Über Phosphinsulfide und hosphinselenide.* SAUVAGE (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 674; C. **1904**. II. 38) hat das Verhalten von Phosphoroxychlorid gegen Arylmagnesiumverbb. un-rsucht und dabei Verbb. R_3PO und $R_2PO \cdot Cl$ erhalten, von welchen die letzteren ch mit W. zu $R_2PO \cdot OH$ zersetzen. Im Anschluß an diese Verss. haben die Vff. is Verhalten von Organomagnesiumverbb. gegen Phosphorthiochlorid studiert in r Erwartung, daß an Stelle der von SAUVAGE erhaltenen Phosphinoxyde die ent-rechenden Phosphinsulfide entstehen. Diese Annahme hat sich im wesentlichen richtig erwiesen. Die Einw. von $PSCl_3$ auf Organomagnesiumhalogenide ist ßerordentlich heftig. Phenylmagnesiumbromid liefert das *Triphenylphosphin-lfid* neben Sulfinen, die auch in allen anderen untersrchten Fällen entstehen, er nicht isoliert werden konnten. α- und β-Naphthylmagnesiumbromid liefern ine einheitlichen Prodd. Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf $PSCl_3$ tstehen *Tribenzylphosphinsulfid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3PS$, und *Dibenzylhydroxyphosphin-lfid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2PO \cdot OH$. Letztere Verb. verdankt ihre Entstehung voraussicht-h einem primär gebildeten Monochlorid, das bei der Zers. der Magnesiumverb. rch W. in die freie S. übergeht. Die aliphatischen Magnesiumverbb. reagieren ht so einfach wie die aromatischen. Molekulare Mengen von Methylmagnesium-üd u. Äthylmagnesiumbromid geben mit $PSCl_3$ nicht erstarrende Öle ohne kon-nten Siedepunkt. Erst bei der Anwendung eines dreifachen Überschusses der ganomagnesiumverb. entsteht *Diäthylhydroxyphosphinsulfid*, $(C_2H_5)_2PS \cdot OH$. Da-ben bildet sich wahrscheinlich ein Monoäthylderivat. Die aus $PSCl_3$ und den IGNARDschen Lsgg. entstehenden Phosphinsulfide werden auch durch Addition ı Schwefel an Phosphine erhalten. Die Identität der auf den beiden Wegen wonnenen Phosphinsulfide ist ein experimenteller Beweis dafür, daß dem Phos-phorthiochlorid die von RAMSAY aufge-stellte Formel I. u. nicht die von THORPE abgeleitete Formel II. zukommt. Die von WASSILJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 428; C. **1910**. II. 56) gemachte Annahme, daß $PSCl_3$ ein eutektisches Gemisch ı 1 Tl. P_2S_5 und 3 Tln. PCl_5 sei, ist durch die Verss. der Vff. widerlegt; denn der PCl_5, noch P_2S_5 geben die erhaltenen Prodd. — Verss., das bisher unbe-nte Phosphorselenochlorid nach den für die Gewinnung des Phosphorthiochlo-ı ausgearbeiteten Verff. darzustellen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. der läßt sich Selen an PCl_3 anlagern, noch läßt sich im $POCl_3$ der Sauerstoff r im $PSCl_3$ der Schwefel durch Selen ersetzen. Die Rk. zwischen PCl_5 und e_5 gibt ein Gemisch von Selenchlorür und Phosphortrichlorid. Die Vff. ver-hten in der Erwartung, daß sich Selen an Phosphorigsäureester anlagern, und ı die so erhaltenen Selenophosphorsäureester mit PCl_5 in das Chlorid überführen en würden, die gewünschte Verb. auf diesem Wege darzustellen. Indes nahmen ss., die mit Phenoxydichlorphosphin angestellt wurden, einen anderen Verlauf.

I. $S : P(Cl)(Cl)(Cl)$ II. $P(S—Cl)(Cl)(Cl)$

Beim Erhitzen dieses Phosphins mit Se auf 250° erhält man nämlich PCl_3, D phenoxychlorphosphinselenid und Triphenoxyphosphinselenid, aber nicht das e wartete Phenoxydichlorphosphinselenid. Dieser Reaktionsverlauf erklärt sich durc die Beobachtung, daß das Phenoxydichlorphosphin bei einer Temp., bei der noc kein Selen angelagert wird, unter B. von PCl_3 teils in Diphenoxychlorphosphi teils in Triphenoxyphosphin übergeht, die dann mit Selen in Rk. treten. Bei d Einw. von PCl_5 auf das Diphenoxychlorphosphinselenid tritt eine tiefgreifenc Zerstörung des Ausgangsmaterials ein; das gesuchte Phosphorselenochlorid läl sich auf diesem Wege nicht gewinnen. Die Anlagerung des Selens erfolgt b dem Triphenoxyphosphin glatter als bei dem Diphenoxychlorphosphin, währen das Phenoxydichlorphosphin kein Selen addiert. Von den entsprechenden Bron verbb. lagert das Phenoxydibromphosphin kein Selen an, während bei dem Diphe oxybromphosphin die Addition leichter und bei niederer Temp. als bei der an logen Chlorverb. erfolgt. Treten indifferente organische Reste an die Stelle d Halogens, so erfolgt die Anlagerung des Selens sehr leicht (vgl. PISTSCHIMUK. Journ. f. prakt. Ch. [2] **84**. 755; C. **1912**. I. 1362). Verss., die Halogenatome durc positive Reste zu ersetzen und dann die Selenanlagerung zu untersuchen, bliebe erfolglos, da Ammoniak und Hydrazin die Ausgangskörper zerstören und org nische Basen, wie Anilin und Piperidin, stickstoffhaltige Öl liefern, die sich b der Dest. zersetzen. Nach diesen Beobachtungen hindert höchstwahrscheinlich d stark negative Chlor die Anlagerung des Selens; diese wird weniger durch d schwächer negative Brom beeinflußt, während sie nach Ersatz des Halogens durc indifferente organische Reste glatt eintritt. Der Schwefel verhält sich dem Sel ganz ähnlich. Auch hier bestehen mit steigendem Halogengehalt der Phospho verbb. graduelle Unterschiede bei der Addition, nur ist im allgemeinen die Neigur zur Anlagerung größer, als beim Selen. Daher wird Schwefel im Gegensatz z Selen auch an das Phenoxydichlorphosphin angelagert. Die entsprechenden Bror verbb. lagern Schwefel schon bei erheblich niedrigerer Temp. an. Additionsvers mit Tellur verliefen in allen Fällen resultatlos. Die Bindekraft des Phosphors f die drei Elemente S, Se und Te nimmt mit steigendem Atomgewicht ab. Wi die Valenz des Phosphors durch andere Elemente schon stark in Anspruch g nommen, wie man es bei zwei Chloratomen annehmen muß, so kann er zwar noc Schwefel, aber nicht mehr Selen anlagern. Die obige Annahme wird durch d Beobachtung gestützt, daß in den Seleniden das Selen durch Schwefel verdrän werden kann; so gibt das Triphenoxyphenylselenid beim Erhitzen mit S unter A scheidung von Se Triphenoxyphosphinsulfid. Umgekehrt ist aber eine Verdrängur von S durch Se auch bei einem großen Überschuß des letzteren nicht möglic Die den im vorhergehenden erwähnten Phenolverbb. entsprechenden p-Chlorph nol-, o- und p-Kresolverbb. zeigen bezüglich der Anlagerungsfähigkeit des Phc phors nur graduelle, keine prinzipiellen Unterschiede. — Die Vff. benennen, u eine konsequente und eindeutige Bezeichnung der von ihnen untersuchten Verb zu ermöglichen, diese als Derivate des Phosphins, des Phosphinsulfids und d Phosphinselenids.

Triphenylphosphinsulfid, $(C_6H_5)_3PS$. Aus $PSCl_3$ und Phenylmagnesiumbrom in Ä. Nadeln aus A. oder Ä., F. 161°; wl. in A. und Ä., l. in Bzl., CS_2, Chlf. — *Tribenzylphosphinsulfid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3PS$. Aus Benzylmagnesiumchlorid in Ä. mitte $PSCl_3$ neben Dibenzylhydroxyphosphinsulfid. Nadeln aus Chlf., F. 274°. — *I benzylhydroxyphosphinsulfid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2PS \cdot OH$. Blättchen aus Eg., F. 171°; l. Chlf., A., Eg., ll. in Bzl. und Ä., l. in NaOH und in sd. Sodalsg. — *Diäthylhyc oxyphosphinsulfid*, $(C_2H_5)_2PS \cdot OH$. Man setzt Äthylmagnesiumbromid in Ä. m $PSCl_3$ um und zers. das Reaktionsprod. mit Eis und H_2SO_4. Blättchen aus L, F 74°; ll. in A., Bzl., Eg.; l. in Lg.; wl. in W. — *Phenoxydichlorphosphinsulf*

Thiophosphorsäurephenylesterdichlorid (EPHRAIM, STEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3414; C. **1912**. II. 114). Aus Phenoxydichlorphosphin und Schwefel im Rohr bei 220—230°. — *Diphenoxychlorphosphinsulfid, Thiophosphorsäurediphenylesterchlorid.* Beim Erhitzen von Diphenoxychlorphosphin mit Schwefel im offenen Gefäß auf 200°. Nadeln aus A., F. 68°. — *Hydrazid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PS \cdot NH \cdot NH_2$. Aus der eben beschriebenen Cl-Verb. mittels Hydrazinhydrat. Krystalle aus Lg., F. 62—63°. — Das *Triphenoxyphosphinsulfid* (*Thiophosphorsäuretriphenylester*) wird beim Erhitzen mit Hg nicht entschwefelt. — *Diphenoxychlorphosphinselenid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PSe \cdot Cl$. Neben Triphenoxyphosphinselenid beim Erhitzen von Diphenoxychlorphosphin mit Se auf etwa 260°. Nadeln aus Methylalkohol, F. 59—59,5°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., CCl_4, l. in A., unl. in W.; färbt sich an Licht und Luft rosa; zerfällt beim Erhitzen auf 180° unter B. von PCl_3, Se, P und Triphenoxyphosphinselenid. Wird durch PCl_5 tiefgreifend zers. — *Diphenoxyaminophosphinselenid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PSe \cdot NH_2$. Aus dem eben beschriebenen Chlorid in A. mittels konz. NH_3. Krystalle aus CCl_4, F. 78°. — *Diphenoxyhydrazinophosphinselenid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PSe \cdot NH \cdot NH_2$. Nadeln aus Lg., F. 68°; unl. in W., wl. in Lg. und PAe., ll. in A., Ä., CCl_4. — *Triphenoxyphosphinselenid*, $(C_6H_5 \cdot O)_3PSe$. Aus Triphenoxyphosphin und Se bei etwa 240°. Nadeln aus Methylalkohol, F. 73—74°; unl. in W., l. in A., ll. in Ä., Bzl., Chlf. — *Phenoxydibromphosphin*, $C_6H_5 \cdot O \cdot PBr_2$. Neben Diphenoxybromphosphin aus PBr_3 und Phenol. Gelbliche Fl., $Kp._{11}$ 130—132°, zers. sich beim Stehen an der Luft; geht beim Erwärmen in PBr_3 und Triphenoxyphosphin über. — *Diphenoxybromphosphin*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PBr$. Schwach gelbliches Öl, $Kp._{11}$ 189—192°; Zerfall wie bei dem Dibromid. — *Monophenoxydibromphosphinsulfid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot PSBr_2$. Aus Phenoxydibromphosphin und Schwefel bei 150—160°. Schwach gelbliche Fl., die sich bald trübt, $Kp._{11}$ 156—157°; l. in A. und Ä., zers. sich mit W. — *Diphenoxybromphosphinsulfid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PSBr$. Aus Diphenoxybromphosphin u. Schwefel bei 160°. Nadeln aus A., F. 72,5°; ll. in Bzl., Ä., weniger l. in A., unl. in W. — *Diphenoxybromphosphinselenid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PSeBr$. Beim Erwärmen von Diphenoxybromphosphin mit Se auf etwa 190°. Krystalle aus Lg., F. 64—65°; ll. in Bzl., Ä., A., l. in Eg. und Lg.; ist ziemlich unbeständig. — *p-Kresoxydichlorphosphin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PCl_2$. Neben Di-p-kresoxychlorphosphin und Tri-p-kresoxyphosphin aus p-Kresol und PCl_3. Leicht bewegliche Fl., $Kp._{11}$ 118°; raucht an der Luft, zers. sich mit W. — *Di-p-kresoxychlorphosphin*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PCl$. Öl. $Kp._{11}$ 206 bis 208°. — *Tri-p-kresoxyphosphin*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3P$. Aus 1 Mol. PCl_5 und 3 Mol. p-Kresol bei höchstens 200°. Gelbliches, dickes Öl; $Kp._{11}$ 285° unter Abscheidung von P. — *p-Kresoxydichlorphosphinsulfid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PSCl_2$. Aus p-Kresoxydichlorphosphin und S bei 220°. Öl, $Kp._{11}$ 135—136°; ll. in A. u. Ä., wird von W. und NaOH langsam angegriffen. — *Di-p-kresoxychlorphosphinsulfid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSCl$. Aus Di-p-kresoxychlorphosphin und S bei 180°. Krystalle aus A., F. 54 bis 55°; ll.; gibt mit Hydrazinhydrat ein bei 141° schm. Hydrazid. Ist identisch mit dem *Diphenoxylthiophosphorsäuremonochlorid* von AUTENRIETH und HILDEBRAND. — *Tri-p-kresoxyphosphinsulfid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PS$. Aus Trikresoxyphosphin und S bei 140—150°. Nadeln aus A., F. 93—94°, ll. in Bzl. und Chlf., weniger l. in A., Lg., Eg.; unl. in W. — *Di-p-kresoxychlorphosphinselenid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSeCl$. Aus Dikresoxychlorphosphin und Se bei 200°. Nadeln aus A., F. 48—49°; ll.; gibt ein in Nadeln krystallisierendes Hydrazid vom F. 106—108°. — *Tri-p-kresoxyphosphinselenid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PSe$. Aus Trikresoxyphosphin und Se bei 170°. Nadeln aus A., F. 111—112°; sll. in Bzl. und Chlf., l. in A., Lg. — *o-Kresoxydichlorphosphin*, $C_7H_7 \cdot O \cdot PCl_2$. An der Luft rauchende Fl., $Kp._{11}$ 116°. — *Di-o-kresoxychlorphosphin*, $(C_7H_7 \cdot O)_2PCl$. $Kp._{11}$ 195—196°. — *Tri-o-kresoxyphosphin*, $(C_7H_7 \cdot O)_3P$. Aus 1 Mol. PCl_3 und o-Kresol bei 200°. Dickes, schwach gelbes Öl, $Kp._{11}$ 248° unter geringer Zers.; gegen W., A. und wss. NaOH verhältnismäßig bestän-

dig. — *o-Kresoxydichlorphosphinsulfid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PSCl_2$. Aus o-Kresoxydichlor phosphin und Schwefel bei 230°. $Kp._{15}$ 130—131°. — *Di-(o-kresoxy)-chlorphosphin sulfid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSCl$. Aus molekularen Mengen der Komponenten bei 205 Fast farbloses, dickes Öl, Kp. 212°; l. in A., Ä., Bzl.; zersetzt sich beim Koche mit W. Das entsprechende Hydrazid krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 8 bis 91°. — *Tri-(o-kresoxy)-phosphinsulfid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PS$. Aus Tri-(o-kresoxy) phosphin und Schwefel bei 200—210°. Nadeln aus A., F. 45—46°. — *Di-(o-kre oxy)-chlorphosphinselenid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSeCl$. Aus Di-(o-kresoxy)-chlorphosphi und Se bei 220°. Nicht in reinem Zustande erhalten. Das rohe Selenid gibt m Hydrazinhydrat das *Hydrazin*, $(C_7H_7 \cdot O)_2PSe \cdot NH \cdot NH_2$; Krystalle aus A. + Bzl F. 98—99°. — *Tri-(o-kresoxy)-phosphinselenid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PSe$. Aus Tri-(o-kre oxy)-phosphin und Se bei 240°. Nadeln aus A., F. 50—51°; ll. in Bzl. und Chlf l. in A., Lg., PAe., Eg.

Das Tri-[p-chlorphenoxy]-phosphin ist von MICHAELIS und KAEHNE (Be Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1053; C. **98**. I. 1286) durch Einw. molekularer Menge PCl_3 auf p-Chlorphenol bei 150° erhalten worden. Daneben entstehen in seh geringer Menge [*p-Chlorphenoxy*]-*dichlorphosphin* und *Di-(p-chlorphenoxy)-chlorpho phin*. Man erhält diese Verbb. in reichlicherer Menge, wenn man einen große Überschuß von PCl_3 anwendet und nur auf 100° erwärmt. — [*p-Chlorphenoxy dichlorphosphin*, $C_6H_4Cl \cdot O \cdot PCl_2$. $Kp._{12}$ 128—130°. — *Di-(p-chlorphenoxy)-chlo phosphin*, $(C_6H_4Cl \cdot O)_2PCl$. $Kp._{11}$ 225—227°. — [*p-Chlorphenoxy*]-*dichlorphosphin sulfid*, $C_6H_4Cl \cdot O \cdot PSCl_2$. Aus p-Chlorphenoxydichlorphosphin und Schwefel b 230°. Kp. 143—145°. — *Di-[p-chlorphenoxy]-chlorphosphinsulfid*, $(C_6H_4Cl \cdot O)_2PSC$ Aus Di-p-chlorphenoxychlorphosphin und Schwefel bei 210—215°. Krystalle au A., F. 43—44°. AUTENRIETH und HILDEBRAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 110 C. **98**. II. 27) geben für die Verb., die sie als Di-p-chlorphenoxylthiophosphorchlori beschreiben, einen F. von 92° an. Vielleicht haben die genannten Autoren da Di-p-chlorphenoxychlorphosphinsulfid gar nicht in Händen gehabt. — *Tri-[p-chlo phenoxy]-phosphinsulfid*, $(C_6H_4Cl \cdot O \cdot)_3PS$. Beim Zusammenschmelzen von berech neten Mengen Tri-(p-chlorphenoxy)-phosphin und S oder aus dem Tri-[p-chlorphen oxy]-phosphinselenid durch Einführung von Schwefel an Stelle von Se. Nadel aus A., F. 85—86°; ll. in Bzl., l. in Methylalkohol, Lg., Chlf., Ä.; wird durc h. NaOH nicht verändert. Auch für diese Verb. besteht eine erhebliche Differen gegen die Angaben von AUTENRIETH und HILDEBRAND, die ihn aus PCl_3 un alkal. p-Chlorphenollsg. erhalten haben wollen und ihn als Tri-p-chlorphenylthio phosphat beschreiben. — *Di-[p-chlorphenoxy]-chlorphosphinselenid*, $(C_6H_4Cl \cdot O)_2PSeC$ Aus Di-[p-chlorphenoxy]-chlorphosphin und Se bei 275°. Krystalle aus Lg., F. 5 bis 61°; ll. in A., Ä., Bzl., weniger l. in Lg. und PAe. — *Tri-p-nitrophenox phosphin*, $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_3P$. Aus 1 Mol. PCl_3 und 3 Mol. p-Nitrophenol bei 90 Nadeln aus Eg., F. 170—171°, wl. in Bzl., Lg., A., Ä.; zers. sich beim Erhitze wenig oberhalb seines F. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 63—87. 8/1. 1916. [29/1 1915.] Marburg. Chem. Inst.) SCHMIDT.

Robert Reginald Baxter und **Frederick Daniel Chattaway**, *N-Haloge derivate der p-halogensubstituierten Benzolsulfoamide*. Die stark antiseptisch wi den Na-Salze der Sulfomonochloramide erhält man durch Einw. von Alkalihydroxy auf die aus Sulfoamiden und HOCl dargestellten Sulfodichloramide (vergl. Jour Chem. Soc. London **87**. 145; C. **1905**. I. 1010). Zur Darst. der Sulfoamide träg man die Halogenbenzole unterhalb 0° in rauchende H_2SO_4 mit 10% freiem SO verreibt die trocknen Na-Salze der Sulfosäuren mit PCl_5 u. trägt die Sulfochloric in k. wss. NH_3 ein. — *p-Chlorbenzolsulfodichloramid*, $C_6H_4O_2NCl_3S = Cl \cdot C_6H_4$ $SO_2 \cdot NCl_2$, farblose Prismen, F. 83°. — *Kalium-p-chlorbenzolsulfochloramid*, K

$_6H_4O_2NCl_2S$ = Cl·C_6H_4·SO_2K : NCl, farblose Prismen mit $1H_2O$, verliert beim rhitzen W. u. explodiert bei etwa 160°, ll. in W.; Na-Derivat, Na·$C_6H_4O_2NCl_2S$; rismen mit $1H_2O$, zers. sich heftig bei etwa 190°, sll. in W. — *p-Chlorbenzol-ulfodibromamid*, $C_6H_4O_2NClBr_2S$ = Cl·C_6H_4·SO_2·NBr_2, gelbliche, sechsseitige Pris-nen, F. 102°. — *p-Brombenzolsulfodichloramid*, $C_6H_4O_2NCl_2BrS$, farblose Prismen us Chlf. + PAe., F. 108°. — *Kalium-p-brombenzolsulfochloramid*, K·$C_6H_4O_2NClBrS$, rbl. Nadeln mit $1H_2O$, explodiert bei 165°; Na-Derivat, Na·$C_6H_4O_2NClBrS$, farblose adeln mit $1H_2O$, explodiert bei 178° nach vorherigem Schmelzen. — *p-Brombenzol-ulfodibromamid*, $C_6H_4O_2NBr_3S$, gelbliche Prismen, F. 132—133° (Zers.). — *Kalium-brombenzolsulfobromamid*, K·$C_6H_4O_2NBr_2S$, Nadeln mit $1H_2O$, explodiert bei 193°, . in W.; Na-Derivat, Na·$C_6H_4O_2NBr_2S$, Nadeln mit $1H_2O$, explodiert bei 211°, ll. n W. — *p-Jodbenzolsulfodichloramid*, $C_6H_4O_2NCl_2JS$, farblose Prismen aus Chlf. + Ae., F. 147°. — *Kalium-p-jodbenzolsulfochloramid*, K·$C_6H_4O_2NClJS$, weiße Nadeln it $1H_2O$, explodiert bei 150°, ll. in W.; Na-Derivat, Na·$C_6H_4O_2NClJS$, farblose afeln mit $1H_2O$, explodiert bei 185°.

In äth. Lsg. setzen sich die p-Halogenbenzolsulfochloride in Ggw. von Pyridin it primären Aminen zu p-Halogenbenzolsulfoalkylamiden um. — *p-Chlorbenzol-lfomethylamid*, Cl·C_6H_4·SO_2·NH·CH_3, weiße Tafeln aus A., F. 59°. — *p-Chlor-nzolsulfomethylchloramid*, $C_7H_7O_2NCl_2S$ = Cl·C_6H_4·SO_2·NCl·CH_3, sechsseitige rismen aus Chlf. + PAe., F. 66°. — *p-Chlorbenzolsulfomethylbromamid*, $C_7H_7O_2$ ClBr = Cl·C_6H_4·SO_2·NBr·CH_3, gelbliche Prismen, F. 99°. — *p-Chlorbenzolsulfo-nzylamid*, Cl·C_6H_4·SO_2·NH·CH_2·C_6H_5, weiße Nadeln, F. 108—109°. — *p-Chlor-nzolsulfobenzylchloramid*, $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S$, farblose Prismen, F. 124°. — *p-Chlor-nzolsulfobenzylbromamid*, $C_{13}H_{11}O_2NClBrS$, gelbliche Prismen, F. 112°.

Die entsprechenden dargestellten p-Halogensulfoanilide krystallisieren aus A. nd sind ll. in sd. Eg.; beim Schütteln ihrer Lsg. in Chlf. mit wss. HOCl ent-ehen N-Chloranilide, die aus Chlf. + PAe. umkrystallisiert werden. — *p-Chlor-nzolsulfophenylchloramid*, Cl·C_6H_4·SO_2·NCl·C_6H_5, sechsseitige Prismen, F. 100°. — *p-Brombenzolsulfophenylchloramid*, Br·C_6H_4·SO_2·NCl·C_6H_5, farblose Prismen, . 104°. — *p-Jodbenzolsulfophenylchloramid*, J·C_6H_4·SO_2·NCl·C_6H_5, farblose Rhom-en, F. 139—140°. — *p-Chlorbenzolsulfo-m-chloranilid*, Cl·C_6H_4·SO_2·NH·C_6H_4Cl, rblose Rhomben, F. 106°. — *p-Chlorbenzolsulfo-m-chlorphenylchloramid*, Cl·C_6H_4·O_2·NCl·C_6H_4Cl, sechsseitige Prismen, F. 90°. — *p-Chlorbenzolsulfo-p-chloranilid*, l·C_6H_4·SO_2·NH·C_6H_4Cl, farblose Nadeln, F. 148°. — *p-Chlorbenzolsulfo-p-chlor-henylchloramid*, Cl·C_6H_4·SO_2·NCl·C_6H_4Cl, farblose Prismen, F. 127°. — *p-Chlor-nzolsulfo-2,4-dichloranilid*, Cl·C_6H_4·SO_2·NH·$C_6H_3Cl_2$, farblose Tafeln, F. 108°. — *-Chlorbenzolsulfo-2,4-dichlorphenylchloramid*, Cl·C_6H_4·SO_2·NCl·$C_6H_3Cl_2$, farblose rismen, F. 100°. — *p-Chlorbenzolsulfo-p-bromanilid*, Cl·C_6H_4·SO_2·NH·C_6H_4Br, rblose Prismen, F. 163°. — *p-Chlorbenzolsulfo-p-bromphenylchloramid*, Cl·C_6H_4·O_2·NCl·C_6H_4Br, farblose Prismen, F. 127°. — *p-Chlorbenzolsulfo-2,4-dibromanilid*, l·C_6H_4·SO_2·NH·$C_6H_3Br_2$, farblose Prismen, F. 116°. — *p-Chlorbenzolsulfo-2,4-di-romphenylchloramid*, Cl·C_6H_4·SO_2·NCl·$C_6H_3Br_2$, farblose Prismen, F. 110° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-p-jodanilid*, Cl·C_6H_4·SO_2·NH·C_6H_4J, farblose Prismen, F. 173°. — *p-Chlorbenzolsulfo-p-jodphenylchloramid*, Cl·C_6H_4·SO_2·NCl·C_6H_4J, farblose Kry-talle, F. 70° (Zers.), scheidet schnell Jod ab.

p-Brombenzolsulfo-p-chloranilid, Br·C_6H_4·SO_2·NH·C_6H_4Cl, farblose Prismen, . 138°. — *p-Brombenzolsulfo-p-chlorphenylchloramid*, Br·C_6H_4·SO_2·NCl·C_6H_4Cl, rblose Prismen, F. 142°. — *p-Brombenzolsulfo-2,4-dichloranilid*, Br·C_6H_4·SO_2·H·$C_6H_3Cl_2$, Prismen, F. 134°. — *p-Brombenzolsulfo-2,4-dichlorphenylchloramid*, r·C_6H_4·SO_2·NCl·$C_6H_3Cl_2$, Prismen, F. 97°. — *p-Brombenzolsulfo-p-bromanilid*, r·C_6H_4·SO_2·NH·C_6H_4Br, Prismen, F. 141°. — *p-Brombenzolsulfo-p-bromphenyl-loramid*, Br·C_6H_4·SO_2·NCl·C_6H_4Br, Prismen, F. 141°. — *p-Brombenzolsulfo-2,4-*

dibromanilid, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$, Prismen, F. 147°. — *p-Brombenzolsulfo 2,4-dibromphenylchloramid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_3Br_2$, Prismen, F. 117°. — *p-Brom benzolsulfo-p-jodanilid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4J$, Prismen, F. 160° (Zers.). — *p-Brom benzolsulfo-p-jodphenylchloramid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4J$, Krystalle, zers. sich un terhalb 100°, sehr unbeständig. — *p-Jodbenzolsulfo-p-bromanilid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, Tafeln, F. 174°. — *p-Jodbenzolsulfo-p-bromphenylchloramid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4Br$, Prismen, F. 137° (Zers.). — *p-Jodbenzolsulfo-p-jodanilid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4J$, Tafeln, F. 167° (Zers.). — *p-Jodbenzolsulfo-p-jodphenylchloramid* $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4J$, Prismen, F. 142° (Zers.), sehr unbeständig.

p-Chlorbenzolsulfo-o-nitroanilid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbliche Prismen F. 114° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-o-nitrophenylchloramid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbliche Prismen, F. 148° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-m-nitroanilid* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbliche Nadeln, F. 124°. — *p-Chlorbenzolsulfo-m-nitrophenylchloramid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, schwach gelbe Prismen, F. 131 (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-p-nitroanilid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe Na deln, F. 159° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-p-nitrophenylchloramid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbliche Prismen, F. 143° (Zers.). — *p-Brombenzolsulfo-o-nitroanilid* $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe Nadeln, F. 130°. — *p-Brombenzolsulfo-o-nitro phenylchloramid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, blaßgelbe Prismen, F. 160° (Zers.) — *p-Brombenzolsulfo-m-nitroanilid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe Nadeln F. 140°. — *p-Brombenzolsulfo-m-nitrophenylchloramid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe Prismen, F. 140° (Zers.). — *p-Brombenzolsulfo-p-nitroanilid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe Nadeln, F. 183°. — *p-Brombenzolsulfo-p-nitrophenylchloramid* $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbliche Prismen, F. 164°. — *p-Jodbenzolsulfo-o-nitroanilid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, blaßgelbe Tafeln, F. 137°. — *p-Jodbenzolsulfo-o-nitrophenylchloramid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, blaßgelbe Prismen F. 167°. — *p-Jodbenzolsulfo-m-nitroanilid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe Pris men, F. 157°. — *p-Jodbenzolsulfo-m-nitrophenylchloramid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbliche Prismen, F. 164°. — *p-Jodbenzolsulfo-p-nitroanilid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbliche Tafeln, F. 154°.

p-Chlorbenzolsulfo-o-toluidid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Nadeln F. 111°. — *p-Chlorbenzolsulfo-o-tolylchloramid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, sechs seitige Prismen, F. 127° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-p-toluidid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Prismen, F. 88°. — *p-Chlorbenzolsulfo-p-tolylchloramid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Prismen, F. 110° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-p-tolylbromamid* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, gelbliche Prismen, F. 91°. — *p-Brombenzolsulfo-o-toluidid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Prismen, F. 119°. — *p-Brombenzolsulfo-o-tolylchloramid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Prismen, F. 129° (Zers.) — *p-Brombenzolsulfo-p-toluidid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Prismen, F. 99°. — *p-Brombenzolsulfo-p-tolylchloramid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Prismen, F. 131° — *p-Jodbenzolsulfo-o-toluidid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Tafeln, F. 161°. — *p-Jodbenzolsulfo-o-tolylchloramid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Prismen, F. 110°. — *p-Jodbenzolsulfo-p-toluidid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Prismen, F. 135°. — *p-Jodbenzolsulfo-p-tolylchloramid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Prismen, F. 137° (Zers. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1814—23. Dezember [1/11.] 1915. Oxford. Univ Chem. Lab.) FRANZ.

Oscar Lisle Brady und **Frederick Percy Dunn**, *Die Isomerie der Oxime* Teil VII. *5-Bromvanillinoxim, 5-Nitrovanillinoxim und 6-Nitropiperonaloxim.* (Tei VI.: Journ. Chem. Soc. London **105**. 2872; C. **1915**. I. 365.) Da negative Substi tuenten im Benzolkern die Existenz zweier isomeren Oxime zu begünstigen schei nen, wurden 5-Brom- und 5-Nitrovanillinoxim untersucht, doch konnten die cis

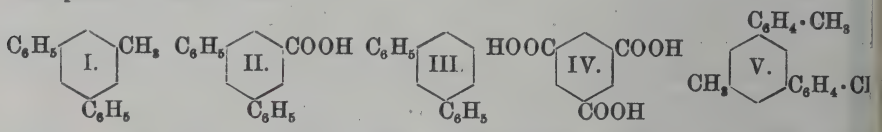
Formen derselben nicht erhalten werden, so daß Br und die Nitrogruppe die hemmende Wrkg. der Oxy- und Methoxygruppe nicht auszugleichen vermögen. Beim 6-Nitropiperonaloxim sind zwei Formen zu erwarten, da schon Piperonaloxim leicht in die cis-Form überzuführen ist; die cis-Form konnte aber nicht dargestellt werden, da 6-Nitropiperonaloxim als das bisher einzige aromatische Aldoxim kein Hydrochlorid bildet. — *5-Bromvanillin*, aus Vanillin in Eg. und Br in Ggw. von Natriumacetat, liefert bei 1-stünd. Kochen mit 1,25 Mol. Hydroxylaminhydrochlorid, 1,5 Mol. Na_2CO_3 u. A. *5-Bromvanillinoxim*, $C_8H_8O_3NBr$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 179°; $C_8H_8O_3NBr \cdot HCl$, krystallinischer Nd., aus Ä. durch HCl gefällt, F. 175° (Zers.), liefert mit wss. Na_2CO_3 das Oxim zurück. — Da 5-Bromvanillin durch CrO_3 in Eg. oder alkal. $KMnO_4$ nicht zur entsprechenden S. oxydiert werden kann, wurde zwecks Best. der Konstitution das Oxim durch 1-stünd. Kochen mit Acetanhydrid in *5-Brom-4-acetoxy-3-methoxybenzonitril*, $C_{10}H_8O_3NBr$, farblose Krystalle aus A., F. 110—111°, verwandelt, das bei kurzem Kochen mit verd. NaOH *5-Brom-4-oxy-3-methoxybenzonitril*, $C_8H_6O_2NBr$, Nadeln aus A., F. 144°, liefert, woraus bei 1-stünd. Kochen mit 20%ig. NaOH *5-Brom-4-oxy-3-methoxybenzoesäure*, $C_8H_7O_4Br$, Krystalle aus A., F. 221° (Robertson, Journ. Chem. Soc. London **93**. 92; C. **1908**. I. 2035); entsteht. — *Diacetyl-5-bromvanillinoxim*, $C_{12}H_{12}O_5NBr$, aus dem Oxim beim Auflösen in w. Acetanhydrid, Krystallpulver aus verd. A., F. 122°; wl. verd. NaOH bildet das ursprüngliche Oxim zurück.

5-Nitrovanillinoxim, aus 5-Nitrovanillin, $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$ und Na_2CO_3, orangegelbe Nadeln aus A., F. 216°, wl. in Eg., A.; $Na \cdot C_8H_7O_5N_2$, rote Nadeln aus W.; Hydrochlorid, F. 204° (Zers.). — Beim Erwärmen mit Acetanhydrid entstehen das Mono- und Diacetylderivat, von denen das letztere in verd. NaOH unl. ist. — *Monoacetyl-5-nitrovanillinoxim*, $C_{10}H_{10}O_6N_2$, orange Nadeln mit $1H_2O$, F. 147°, verliert bei 105° W., entsteht auch aus dem Oxim und etwas mehr als 1 Mol. Acetanhydrid in k. Pyridin. — *Diacetyl-5-nitrovanillinoxim*, $C_{12}H_{12}O_7N_2$, gelbes Krystallpulver aus A., F. 112°; beide Acetylderivate geben bei alkal. Hydrolyse das Oxim zurück. — *Acetyl-6-nitropiperonaloxim*, $C_{10}H_8O_6N_2$, aus dem Oxim in w. Acetanhydrid, gelbe Nadeln aus A., F. 142°. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1858 bis 1862. Dezember [10/11.] 1915. South Kensington. Imperial College of Science and Technol. Royal College of Science.) Franz.

C. Gastaldi und **F. Cherchi**, *Über die Kondensation von Acetophenon mit Hilfe von Natriumäthylat.* Die Kondensation des Acetophenons zum symm. Triphenylbenzol ist ihrem Verlauf nach noch nicht sicher aufgeklärt. Die Vff. haben daher das Studium dieser Vorgänge wieder aufgenommen. Anlaß dazu bot die Beobachtung, daß bei der Darst. von Dibenzoylmethan durch Einw. von trockenem Natriumäthylat auf ein Gemisch von Acetophenon und Benzoesäureäthylester als Nebenprod. ein *KW-stoff* $C_{19}H_{16}$ entsteht. Es zeigte sich dann, daß derselbe KW-stoff auch aus Acetophenon allein mit Natriumäthylat unter bestimmten Bedingungen entsteht, obwohl er von den bisherigen Bearbeitern dieser Rk. noch nicht beobachtet worden ist. Dieser KW-stoff bildet den Gegenstand der vorliegenden Unters. Neben ihm entstehen aber bei der genannten Rk. noch zwei andere Verbb. vom F. 182, bezw. 145°, über die demnächst berichtet werden soll. Dies zeigt zusammen mit den Arbeiten früherer Forscher, daß die Einw. von Natriumäthylat auf Acetophenon außerordentlich mannigfaltige Verbb. liefern kann, von denen bisher nur wenige sicher aufgeklärt sind.

Der hier untersuchte *KW-stoff* $C_{19}H_{16}$ ist in einer früheren Arbeit (Gazz. chim. it. **44**. I. 282; C. **1914**. II. 825) irrtümlich als *symm. Diphenylcyclobutadien*, $C_{16}H_{12}$, aufgefaßt worden. Wahrscheinlich ist er auch identisch mit dem angeblichen *KW-stoff* $C_{16}H_{14}$, den Stobbe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 1955; C. **1901**. II. 301)

bei der gleichen Rk. erhalten hat. Die im experimentellen Teil beschriebene Einw von Oxydationsmitteln auf den KW-stoff $C_{19}H_{16}$ zeigt, daß derselbe *symm. Methyl diphenylbenzol* (I.) ist. Er liefert bei der Oxydation mit HNO_3 symm. *Diphenyl benzoesäure* (II.), und diese ergibt bei weiterer Oxydation mit Chromsäuremischung symm. *Benzoltricarbonsäure* (IV.). Da letztere nicht durch direkte Oxydation d Methyldiphenylbenzols erhalten werden konnte, halten es die Vff. für wahrscheinlich daß die Benzoltricarbonsäure nicht ein direktes Oxydationsprod. der Diphenylbenzo säure sei, sondern daß letztere durch die Oxydation gespaltet wird, u. daß die hie bei resultierende Gruppierung : CH · C(COOH): synthetisch Benzoltricarbonsäure liefe Das Methyldiphenylbenzol entsteht bei der Einw. von Natriumäthylat auf Acet phenon wahrscheinlich nicht, wie die nächstliegende Erklärung wäre, dadurch, d als Nebenprod. zunächst Aceton auftritt, das sich dann mit 2 Mol. Acetophen kondensiert, sondern ist wahrscheinlich ein Spaltungsprod. einer komplexeren Ver und steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit den KW-stoffen $C_{25}H_{22}$ u. $C_{25}H$ die DELACRE (vgl. Ann. Chim. [9] **2**. 63; C. **1914**. II. 714) durch Kondensation v Acetophenon erhalten hat.



Experimenteller Teil. *Symm. Methyldiphenylbenzol*, $C_{19}H_{16}$ (I.). (Früh irrtümlich als *Diphenylcyclobutadien* $C_{16}H_{12}$ beschrieben.) Aus Acetophenon u. $^2/_3$ Mol. Natriumäthylat bei 130—140° (7 Stdn.). Findet sich in der Fraktion vo $Kp._{70}$ 185—310°. Prismatische Blättchen aus A., F. 130°, swl. in k. A., Eg. u. L zll. in Ä., Bzl. u. Chlf. (Daneben entstehen und finden sich in der Fraktion vo $Kp._{70}$ unter 185° Methylphenylcarbinol und in der Fraktion vom $Kp._{70}$ über 31 symm. Triphenylbenzol und zwei noch nicht aufgeklärte Verbb. vom F. 182, bez 145°.) Methyldiphenylbenzol liefert bei der Oxydation mit Chromsäure oder Chro säuremischung Benzoesäure und CO_2, mit Salpetersäure (D. 1,075) bei 140—15 (8 Stdn.) *symm. Diphenylbenzoesäure*, $C_{19}H_{14}O_2$ (II.). Farblose, prismatische Nade aus Bzl. oder A., F. 260°; l. in h. A., Eg. u. Bzl. — $NaC_{19}H_{13}O_2 + 4H_2O$. Far lose Nadeln aus W., l. in k. W. und h. A., unl. in Natronlauge. — $KC_{19}H_{13}O_2$ $3^1/_2H_2O$. Farblose Blättchen oder Nadeln, l. in k. W., ll. in A. Die Lsg. d Salze gibt mit Ba-, Hg-, Pb-, Cd- u. Cu-Salzen unl. Ndd. Das Natriumsalz liefe beim Erhitzen mit Kalk bei ca. 400° *m-Diphenylbenzol*, $C_{18}H_{14}$ (III.). Nadeln a A., F. 87°, sll. in h., wl. in k. A. — *Tetrabrom-m-diphenylbenzol*, $C_{18}H_{10}Br_4$. Far lose Nadeln aus Lg., F. 186°. Die Diphenylbenzoesäure liefert bei Oxydation m Chromsäureanhydrid oder Kaliumpermanganat hauptsächlich Benzoesäure, bei d Oxydation mit Chromsäuremischung *symm. Benzoltricarbonsäure*, $C_9H_6O_6$ (IV.). Far lose, prismatische Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W. F. gegen 360°. — $Ag_3C_9H_3O_6$.

Symm. Methyl-di-p-chlordiphenylbenzol, $C_{19}H_{14}Cl_2 = (ClC_6H_4)_2C_6H_3 \cdot CH_3$. A p-Chloracetophenon u. Natriumäthylat bei 130—140° (7 Stdn.). Findet sich in d Fraktion vom $Kp._{60}$ 250—340°. Farblose, kommaförmige Nadeln aus Ä. oder L F. 175°; ll. in h. Bzl. und Lg., wl. in h. A., Ä., Eg. Daneben entstehen bei dies Reaktion folgende beiden Verbb.: *symm. Tri-p-trichlortriphenylbenzol*, $C_{24}H_{15}Cl_3 = (ClC_6H_4)_3C_6H_3$. Findet sich in der Fraktion vom $Kp._{60}$ 340—360°; gelbe Nadeln a Lg., F. 235°; swl. in h. Aceton, A. und Eg., zll. in Bzl. und Lg. — *Methyl-p-chl phenylcarbinol*, $C_8H_9OCl = CH_3 \cdot CHOH \cdot C_6H_4Cl$. Findet sich in der Fraktion v $Kp._{60}$ 100—250°. Farblose, bewegliche Fl., $Kp._{31}$ 140—142°. Liefert mit Phen isocyanat das *Phenylurethan des Methyl-p-chlorphenylcarbinols*, $C_{15}H_{14}O_2NCl = (CH_3)(Cl \cdot C_6H_4)CH \cdot OCONHC_6H_5$. Farblose Würfelchen aus Lg., F. 93°; l. in k.

Bzl., wl. in k. A. u. Lg. Das oben beschriebene Di-p-dichlordiphenylmethylbenzol liefert bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid p-Chlorbenzoesäure. — *Symm. Methyl-di-p-tolylbenzol*, $C_{21}H_{20}$ (V.). Aus p-Methylacetophenon und Natriumäthylat bei 130—140°. Findet sich in der Fraktion vom $Kp._{70}$ 199—318°. Prismatische Blättchen aus A., F. 117°; wl. in k. A. und Eg., l. in k. Bzl., Ä., PAe. u. Aceton. Daneben entsteht *Methyl-p-tolylcarbinol*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Findet sich in der Fraktion vom $Kp._{70}$ unter 199°. Kp. 219°. Das Methyl-di-p-tolylbenzol liefert bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid p-Tolylsäure. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 251—75. 18/10. [7/7.] 1915. Sassari. Inst. f. Pharmazeut. Chemie d. Univ.) Posner.

Emil Baur und **R. Orthner**, *Über die Dynamik der Kohlensäureabspaltung aus organischen Verbindungen.* Es wird die Zers. des basischen *Ferrioxalats* von Eder in Ferrooxalat und CO_2 bei Tempp. zwischen 160 u. 200° messend verfolgt und dargetan, daß sie zu einem Gleichgewicht führt. Verss. zur Kondensation von Ferrooxalat mit CO_2 zu Ferrioxalat haben negativen Erfolg. Die Gleichgewichtskonstante der Zers. der *Salicylsäure* in Phenol und CO_2 wird bestimmt; es ergibt sich bei 203° der Wert $2{,}7 \cdot 10^{-4}$. Die Synthese der Salicylsäure aus Phenol und CO_2 gelingt nicht. Der Dissoziationsdruck der bei der Zers. von Natriumsalicylat bei den Tempp. 230 u. 220° auftretenden CO_2 wird bestimmt; es ergeben sich die Werte 183,5 mm (als Mittel zweier Beobachtungen) und 143 mm. Als Umkehrung der obigen Rk. wird versucht, durch Einw. von CO_2 auf das durch Zers. von Natriumsalicylat entstehende Phenolnatrium eine Rückbildung von Salicylsäure zu erhalten. Auch dieser Vers. ergibt wie die übrigen Kondensationsverss. ein negatives Resultat. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 75—102. 11/1. 1916. [10/8. 1915.] Zürich. Phys.-chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule.) Byk.

Heinrich Goldschmidt, *Die Leitfähigkeit der Säuren in absolutem und wasserhaltigem Alkohol. II.* (*Nach Versuchen von* **Max E. Feigl, Carl Görlitz, Haakon Hougen, Kristian Pohle, Jens Schjerve** u. **Olaf Udby**.) (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 129; C. **1915**. I. 1301.) Die Dissoziation schwacher, in A. gelöster SS. wird durch Wasserzusätze bei allen unten angeführten SS. in gleicher Weise geändert. Bei 25° sind die Leitfähigkeiten für unendlich große Verdünnung λ_∞ u. die Affinitätskonstanten k_0 die folgenden: *Salicylsäure* $k_0 = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$, $\lambda_\infty = 86$; *Dichloressigsäure* $k_0 = 5{,}2 \cdot 10^{-3}$, $\lambda_\infty = 94$; *Trichlorbuttersäure* $k_0 = 1{,}04 \cdot 10^{-7}$, $\lambda_\infty = 87$; *Trinitrobenzoesäure* $k_0 = 7{,}0 \cdot 10^{-7}$, $\lambda_\infty = 86{,}5$; *Trichloressigsäure* $k_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_\infty = 88$; *Pikrinsäure* $k_0 = 1{,}75 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_\infty = 93$. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 46 bis 74. 11/1. 1916. [Juli 1915.] Kristiania. Chem. Lab. d. Univ.) Byk.

John Gunning Moore Dunlop, *3,3-Dimethylpiperidin. 3,3-Dimethylpiperidin*, aus α,α-Dimethylglutarimid, Na und sd. Amylalkohol, Kp. 137°, stark alkalisch; $C_7H_{15}N \cdot HJ$, Krystalle, F. 200°, etwas zerfließlich; $C_7H_{15}N \cdot HAuCl_4$, Nadeln, F. 182°, wl. in k. W.; *Benzoylderivat*, nach Schotten-Baumann dargestellt, Nadeln, F. 68 bis 69°, $Kp._{15}$ 204°. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1712—13. Dezember [19/10.] 1915. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) Franz.

Physiologische Chemie.

Richard Willstätter, *Über Anthocyane.* Vortrag über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete, gehalten in der Festsitzung der Deutschen Pharm. Gesellschaft am 6/11. 1915. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **25**. 438—49.) Düsterbehn.

Richard Schander und **Wilhelm Fischer**, *Zur Physiologie von Phoma betae.* Vff. untersuchten die Ernährungsphysiologie des Pilzes, den Einfluß von Beizgiften usw., um auf Grund der erhaltenen Ergebnisse an eine Betrachtung aller die Entw. der *Zuckerrübe* betreffenden Fragen eingehen zu können. Ohne organ. Nährquelle erfolgt nur eine minimale Keimung. C-Quellen. Die optimale Traubenzuckerkonzentration für das Wachstum von Phoma betae liegt bei ca. 17%. Aber selbst bei 100% (100 g Glucose in 100 g Nährlsg.) ist noch ein Wachstum zu konstatieren. Mit Rohrzucker wurde nur eine geringe Pilzernte erzielt, obwohl eine vollständige Inversion des Rohrzuckers stattfindet. Lävulose hat hohen Nährwert für den Pilz; sie kann es also nicht sein, die in Rohrzuckerkulturen das Wachstum des Pilzes verhindert. Rübenpreßsäfte waren als Nährstoff sehr geeignet; trotz der auch hier stattfindenden Inversion des Rohrzuckers wird der gebildete Invertzucker von dem Pilze verarbeitet. In den Rohrzuckerkulturen muß also ein wachstumshemmender Stoff vorhanden sein, der in den Kulturen in Rübenpreßsäften entweder weiter verarbeitet oder auf andere Weise unschädlich gemacht wird. Cellulose ließ nur schwaches Wachstum auftreten. Auf Stärkelsg. war die Entw. sehr gut. Auch Dextrin ist eine vorzügliche C-Quelle für den Pilz; es wird ohne weitere Zers. verbraucht. Glycerin ist für Phoma betae nur von untergeordneter Bedeutung. Bernstein-, Milch-, Äpfel-, Citronensäure usw. sind nicht in nennenswerter Weise in der Lage, dem Pilze als Nährstoff zu dienen. — N-Ernährung. Die N-freien Kulturen gediehen am besten. Ein deutlicher Unterschied wurde zwischen Kulturen mit Nitrat-N und denen mit NH_4-N beobachtet. Asparagin ist ein sehr mangelhafter Nährstoff für den Pilz, Pepton ist ziemlich indifferent. Phoma betae verwertet den N zum Aufbau seines Körpereiweißes am besten in Form der HNO_3. Dieses Verhalten stimmt mit der Ggw. relativ großer Mengen von Nitraten in der Rübenwurzel gut überein. Im allgemeinen benötigt der Pilz zu seinem Wachstum nur sehr wenig N, den er aus der Luft zu entnehmen in der Lage ist. Das Optimum für die B. der Pykniden und für das Wachstum liegt bei 27—29°. Auch stärkste Kältegrade sind nicht in der Lage, den Pilz abzutöten. — Um über die Zweckmäßigkeit u. Anwendbarkeit von Beizgiften bei der Behandlung des Rübensamens gegen Phoma betae Aufschluß zu bekommen, wurden mehrere Verss. angestellt. $CuSO_4$ ist nicht einmal in 10%ig. Lsg. imstande, den Pilz sicher zu vernichten. Die Schädlichkeitsgrenze des $CuSO_4$ für Rübensamen liegt dagegen niedriger. Gegen *Formalin* ist der Pilz äußerst widerstandsfähig. *Sublimat* ist als fungizides Mittel von vorzüglicher Wirkung. *Phenol* eignet sich nicht zur Bekämpfung des Pilzes. Sehr wirksam war ferner *Chinosol* und *Uspulun*. $MnSO_4$ wird in der n. Konzentration vertragen. $ZnSO_4$: bei $^1/_4$-n., Hemmung; $^1/_1$-n., ziemlich kräftiges Wachstum. $CuSO_4$: bei $^1/_{50}$-n. Hemmung, bei $^1/_4$-n. kein Wachstum. — $CoSO_4$: bei $^1/_{200}$-n. Hemmung, bei $^1/_{10}$-n. kein Wachstum. $NiSO_4$: bei $^1/_{200}$-n. Hemmung, bei $^1/_{50}$-n. ganz schwaches Wachstum. $HgCl_2$: bei $^1/_{250}$-n. Hemmung, noch bei $^1/_{50}$-n. Wachstum. Chinosol wirkt noch bei der Verd. von $^1/_{10000}$% absolut wachstumshindernd; schwaches Wachstum bei $^1/_{25000}$%. *Chlorphenolquecksilber* ist in annähernd gleichem Maße giftig. *Uspulun*: $^1/_{5000}$% verhindert das Wachstum, bei $^1/_{10000}$% ist es schwach, bei $^1/_{25000}$% normal. (Landw. Jahrbb. **48**. 717—38. 21/12. 1915. Abt. f. Pflanzenkrankh. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Landw. Bromberg.) Schönfeld.

L. van Itallie und **J. A. van Toorenburg**, *Bildung der Alkaloide in Papaver somniferum L. var. nigrum und das aus der Pflanze erhaltene Opium.* Die Samen von Papaver somniferum var. nigr. sind nicht ganz frei von Alkaloiden (vgl. van Itallie, Kerbosch, Pharmaceutisch Weekblad **47**. 1186; C. **1910**. II. 1940); sie enthalten geringe Mengen Kodein und Morphin. In den Pflanzen können nach

ngefähr 2 Monaten amorphe Alkaloide, Kodein u. Morphin nachgewiesen werden. Die unreifen Früchte enthalten Narcein, Kodein und Morphin. Das aus Papaver omniferum var. nigrum gewonnene Opium enthält kein Narkotin, wohl aber Thebain und Narcein, neben Morphin, Kodein u. Papaverin. (Pharmaceutisch Weekblad **52**. 1601—6. 6/11. 1915. Pharm. Lab. Univ. Leyden.) SCHÖNFELD.

Walther Löb, *Untersuchungen über Enzyme. X. Versuche zur enzymatischen Synthese von Disacchariden.* (IX. Biochem. Ztschr. **69**. 1; C. **1915**. I. 1128.) Die von verschiedenen Forschern geäußerte Annahme, daß Rohrzucker in der Rübenwurzel aus Invertzucker gebildet werde, veranlaßte zu Verss., eine solche Synthese durch die in der Wurzel vorhandene Invertase herbeizuführen. Unter verschiedenen Bedingungen, die geeignet schienen, das Gleichgewicht der Enzymwirkung nach der synthetischen Seite zu verschieben, blieb das Ergebnis stets negativ, ebenso auch bei Verwendung von Invertasen der Hefe, des Pankreas und der Kefirknollen. Die oben erwähnte Annahme ist danach sehr unwahrscheinlich. (Biochem. Ztschr. **2**. 392—415. 20/1. 1916. [20/11. 1915.] Berlin. Biochem. Abt. des VIRCHOW-Krankenhauses.) SPIEGEL.

Max Grüter, *Über die Zerstörung von Morphin und Morphinderivaten bei der Entwicklung von Hühnerembryonen.* Die Zerstörung der Alkaloide im Organismus ist nach den Arbeiten CLOETTAS (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **50**. 451; C. **1904**. I. 393) im wesentlichen an Oxydationsvorgänge gebunden. Weiteren Aufschluß über die Art der Zerstörung suchte Vf. zu erlangen, indem er ähnlich wie ÉRÉ (vgl. C. r. Soc. biol. **1894—1899**) Alkaloide — Morphin, Kodein, Heroin — in befruchtete und bebrütete Hühnereier injizierte. Während dieser aber die Wrkg. der Gifte auf den Embryo untersuchte, prüfte Vf. den Einfluß der Entw. des Embryos auf die Zerstörung der Alkaloide. Wenn die Dosis von ca. 0,02 g nicht überschritten wird, und wenn die Injektion erst nach dem 6. Tage nach der Bebrütung erfolgt, zeigten die nach 21—24 Tagen dem Brutschrank entnommenen Eier zum Teil völlige Entw., zum Teil war die Entw. nur bis zur Hälfte gelangt, und dann der Tod eingetreten. Ist der Embryo völlig entwickelt, so ist *Heroin* immer ganz zerstört, *Morphin* zwischen 50—100%, *Kodein* bleibt quantitativ erhalten. Die Embryonen verhalten sich also in bezug auf den Abbau der Alkaloide gleich wie erwachsene Individuen bei chemischer Vergiftung. Bei teilweisem Fehlen ganzem O_2-Entzug (Lacküberzug) findet kein Abbau von Heroin oder Morphin statt. Bei vermehrter O_2-Zufuhr besteht in bezug auf Alkaloidzersetzung kein wesentlicher Unterschied gegenüber der Bebrütung bei normalen Verhältnissen, doch ist die Oxydation des Morphins vollständiger. Bei nur halber Entw. des Embryos finden sich sämtliche Alkaloide quantitativ wieder. Daraus folgt, daß es einer gewissen Entwicklungsstufe bedarf, um die beiden Alkaloide zu zerstören. Die große Resistenz des Kodeins und Dionins ist bedingt durch die Veresterung der Phenolhydroxyle. Beim Heroin werden die Acetylgruppen offenbar leicht abgespalten. Günstig für den oxydativen Abbau erweist sich beim Heroin auch die größere Löslichkeit in W. und Öl: 100 ccm W. lösen 0,0922—0,0923 g Heroin sicum.

Zum Nachweis der unzerstörten Alkaloide in den bebrüteten Eiern wurden diese samt Embryo mit Quarzsand fein zerrieben, der Brei mit W. auf ca. 2 l verdünnt, mit $(NH_4)_2SO_4$ + Eg. koaguliert, filtriert u. ausgewaschen, die Filtrate auf 50° konz., mit NH_3 neutralisiert und mit basischem Pb-Acetat gefällt, der Pb-Nd. abgetrennt, das Filtrat von Pb mit H_2S befreit, bis zum Sirup konz. u. dieser mit A. erschöpft. Die alkoh. Auszüge wurden bis ca. 30 ccm eingeengt und mit Ae. von einigen flockigen Verunreinigungen befreit. Schließlich wurden die

Alkaloide mit einem Gemisch aus 2 Tln. Isobutylalkohol und 3 Tln. Chlf. ausge schüttelt und aus dieser Lsg. mit HCl oder H_3PO_4-saurem W. extrahiert. Zur ge nauen Best. wurden die wss., alkaloidhaltigen Lsgg. in kleinen Schälchen einge dunstet und mit FRÖHDES oder MARQUIS Reagens versetzt. Letzteres gibt mi $^1/_{100}$ mg Kodein noch eine deutliche Blauviolettfärbung, ersteres mit $^1/_{100}$ m Morphin oder Heroin eine deutliche Violettfärbung, während $^1/_{200}$ mg nur noc eine eben wahrnehmbare Farbentönung geben. Wurden die zu analysierende Lsgg. so lange verdünnt bis 1 ccm $^1/_{100}$ mg entspricht, so ließ sich der Gehalt an nähernd berechnen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 337—60. 11/1. Züric Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. V. Mc Collum und **Marguerite Davis**, *Die Natur der diätetischen Un zulänglichkeit des Reises.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **21**. 179. 615; C. **1915**. I 668. 846.) Es wurde das Wachstum von Ratten beobachtet, denen Nährmischunge verfüttert wurden, die als Hauptbestandteil polierten Reis enthielten; Kontrolltier erhielten Nährmischungen, in denen der polierte Reis durch unpolierten Reis, di beim Polieren des Reises sich ergebenden Abfälle oder andere Nährsubstanzen e setzt war. Die Verss. lehren, daß ein Gemisch aus poliertem Reis, gereinigte Proteinen, wachstumsfördernden Fetten u. Salzmischungen zweckmäßiger Zus. noc keine das Wachstum ermöglichende Nahrung bildet. Zu normaler Ernährung währen des Wachstums sind allem Anschein nach zwei Arten unbekannter akzessorisch Substanzen erforderlich, nämlich fettlösliche Substanzen, welche die Fette bei dere Isolierung aus gewissen Nährstoffen begleiten, und außerdem noch eine Klasse vo Substanzen, die in Fetten unl., aber wasser- und alkohollöslich sind. (Journ. Biol. Chem. **23**. 181—230. Nov. 1915. Madison. University of Wisconsin.) HENL

E. V. Mc Collum und **Marguerite Davis**, *Die wesentlichen Faktoren in d Nahrung während des Wachstums.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **20**. 641; C. **191** II. 667.) Es werden Fütterungsverss. an Ratten beschrieben, denen Nährmischung verabreicht wurden, die außerordentlich sorgfältig gereinigtes Casein enthielte Die Verss. bestätigen die im vorsteh. Ref. angegebenen Ergebnisse. (Journ. Biol. Chem. **23**. 231—46. Nov. 1915. Madison. University of Wisconsin.) HENLE.

E. V. Mc Collum und **Marguerite Davis**, *Die Ursache der verminderten Näh kraft von erhitzter Milch.* Fütterungsverss. an Ratten, denen Nährmischungen ve abreicht wurden, welche erhitzte u. nicht erhitzte Milchpräparate enthielten, hab ergeben, daß Milchpulver durch Erhitzen seiner wachstumsfördernden Eigenschaft beraubt wird, und daß der Bestandteil der Milch, welcher durch das Erhitzen seiner Nährkraft beeinträchtigt wird, das Casein ist. (Journ. of Biol. Chem. **2** 247—54. Nov. 1915. Madison. University of Wisconsin.) HENLE.

Boruttau, *Über Vitamine und Ergänzungsnährstoffe.* Vf. zeigt insbesonde an der Beri-Beri-Krankheit den hohen Wert der Ergänzungsnährstoffe (Vitamin für den Aufbau u. die Unterhaltung des tierischen Organismus. Er warnt dav bei Nährmitteln, die besonderen Zwecken dienen sollen, die bei Nervenkrankheite gegen besondere Nährschäden der Säuglinge, zur Verproviantierung von Expe tionen in ferne Länder verwendet werden sollen, den Begriff Ergänzungsnährsto als Schlagwort zu wählen, empfiehlt vielmehr, durch die chemische Forschu das Tierexperiment und die klinische Erfahrung darauf hinzuarbeiten, daß imm das gerade Fehlende ergänzt werden kann. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **25**. 468—8 [9/12.* 1915.] Berlin-Grunewald.) DÜSTERBEHN.

Julius Stoklasa, *Entspricht die jetzige Broterzeugung den modernen biochemischen Forschungen der menschlichen Ernährung?* Die aufgeworfene Frage wird unter ausführlicher Begründung verneint. Es ist zu erstreben, daß für die Herst. des Brotes stark ausgemahlene, d. h. kleiehaltige Mehle verwandt werden. Einen großen Fortschritt in der Reform unserer Getreideverwertung, bezw. Broterzeugung, stellt das nach dem FINKLERschen Verf. hergestellte *Finalmehl* dar. Dasselbe enthält in der Trockensubstanz 16—17% Rohproteinstoffe, in welchen 15,72—16,1% Reinprotein vorhanden sind. An verdaulicher Stickstoffsubstanz wurden 15,75% gefunden. Außerdem enthält es 50,28% Stärke; 1,22% Glucose; 5,06% Fett; 1,28% Phytin, etwas Lecithin und 9—10% Reinasche. Von der Gesamtphosphorsäure waren 16,9% in mineralischer Form vorhanden; 1,52% als Lecithin; 18,3% als Phytin u. 63,7% in Form von Nucleoalbuminen. Ferner wurden folgende Enzyme festgestellt: Polysaccharide spaltende Enzyme, glucolytische Enzyme, fettspaltende Enzyme, eiweißspaltende Enzyme, Peroxydasen und Katalase. Schließlich werden die Ergebnisse von vergleichenden Unterss. mitgeteilt, die sich auf reines Roggenbrot, auf Brot aus 80% Roggenmehl und 20% Finalmehl und auf Brot aus 70% Roggenmehl und 30% Finalmehl erstreckten (vgl. Chem.-Ztg. **39**. 274; C. **1915**. II. 1304). (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 75—77. 20/1. Prag. Chem.-physiol. Versuchsstation an d. K. K. Böhm. Techn. Hochschule.) BORINSKI.

Walther Hausmann und **Ernst Mayerhofer**, *Über den hemmenden Einfluß des Quarzlampenlichtes auf die Blutgerinnung.* Durch Zusatz von konz. NaCl-Lsg. oder Oxalat ungerinnbar gemachtes Blut gerann nach Bestrahlung mit Quarzquecksilberlampenlicht auch auf Zusatz von W. nicht, bezw. auf den von $CaCl_2$ erheblich langsamer als sonst. Bei dem Kochsalzplasma konnte ferner durch Zusatz von W. bereits eingeleitete Gerinnung durch die Bestrahlung merklich verzögert werden. (Biochem. Ztschr. **72**. 379—82. 20/1. 1916. [1/11. 1915.] Wien. Prosektur u. int. Abt. des K. K. Wilhelminenspitals.) SPIEGEL.

E. Feer, *Grünfärbung von Frauenmilch nach Genuß von Tierleber.* Regelmäßig nach Genuß von gebratener Kalbs- und Rindsleber beobachtete grünliche Färbung der Milch, schon nach wenigen Stunden sich einstellend, nach ca. 16 Stdn. verschwunden, dürfte durch ein Derivat des Gallenfarbstoffs bedingt sein, bei dem aber die gewöhnlichen Mittel zum Nachweis von solchem versagen. (Biochem. Ztschr. **72**. 378. 20/1. 1916. [23/10. 1915.] Univ.-Kinderklinik.) SPIEGEL.

E. Anderes und **M. Cloetta**, *Eine weitere Methode zur Prüfung der Lungenzirkulation.* Die früher (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **70**. 407) beschriebene Methode, mit welcher durch Druckmessungen in der Carotis und Pulmonalis und gleichzeitige plethysmographische Messungen Aufschluß über die Lungenzirkulation erhalten wurde, wird ergänzt und kontrolliert durch eine Vorrichtung, welche gestattet, mit diesen Messungen Änderungen in der O_2-Resorption der Lunge festzustellen. Die O_2-Resorption ist von der Zirkulationsgröße in der Lunge abhängig und stellt somit neben den Druckmessungen einen weiteren Indicator für die Durchblutung der Lunge dar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 291—300. 11/1. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Anderes und **M. Cloetta**, *Der Beweis für die Kontraktilität der Lungengefäße und die Beziehung zwischen Lungendurchblutung und O_2-Resorption.* Mit der im vorst. Ref. beschriebenen Methode wird festgestellt, daß *β-Imidazolyläthylamin* die Lungengefäße, im Gegensatz zu den Gefäßen des großen Kreislaufs, stark kontrahiert. Infolge dieser geringen Durchblutung nimmt die O_2-Resorption

in den Alveolen rapide ab. Eine Verkleinerung des Lungenvolumens durch Kor traktion der Bronchialmuskeln ist weder bei dieser Substanz, noch bei Pilocarpi oder Muscarin festzustellen. Die beiden letzteren verringern ebenfalls die O_2 Resorption der Lunge, aber nur infolge der Verschlechterung der Zirkulation d selbst durch Verlangsamung des Herzschlags ohne Einw. auf die Gefäße. — Be *Adrenalin* läßt sich keine Verengerung der Lungengefäße nachweisen; sie scheine also auch hier, wie bei Imido, in umgekehrter Weise zu reagieren gegenüber de Gefäßen des großen Kreislaufs. Dagegen wird durch die bessere Durchblutun der Lunge die O_2-Resorption bedeutend gefördert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pha mak. **79**. 301—17. 11/1. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. Kerp, Franz Schröder und **B. Pfyl**, *Chemische Untersuchungen zur Be urteilung des Strohmehles als Futter- und Nahrungsmittel.* Eine experimentelle Nach prüfung der FRIEDENTHALschen (Die Nährwerterschließung in Heu u. Stroh un Pflanzenteilen aller Art, Leipzig 1915, REICHENBACHsche Verlagsbuchhandlung Angaben über das Strohmehl und seine Verwendbarkeit als Nahrungs- u. Futte mittel. Es wurden vergleichende Verss. ausgeführt, die zur Ermittlung der l Anteile von grob zerkleinertem Stroh einerseits und von Strohmehl andererseit dienen sollten. Die untersuchten Stroharten, Hafer-, Roggen-, Weizen- u. Gersten stroh, zeigten nur geringe Unterschiede im Gehalt an ll. Stoffen. Die besten Er gebnisse wurden mit Haferstroh erhalten. Der Grad der Zerkleinerung war ohn jeden praktischen Einfluß auf die Menge der Stoffe, welche unter Bedingungen wie sie bei der Verdauung anzunehmen sind, in Lsg. gehen. Die Menge der ge lösten Stoffe betrug im Höchstfalle 10% der angewendeten Strohmenge; mindesten ein Drittel davon bestand aus Mineralstoffen. Als Lösungsmittel wurden W., verd HCl, verd. Natriumbicarbonatlsg. u. Malzauszug angewandt. Stärke oder sonstig Kohlenhydrate, welche durch Diastase in Zucker übergeführt werden, waren in de Strohmehlen nicht vorhanden. Die Menge der N-Verbb. und der in Ä. ll. Stoff des Strohes war gering u. bestand nur zum Teil aus Eiweiß u. Fett. Die Meng der in W. l. Stickstoffverbb. betrug höchstens 1%. Die Menge der Rohfaser betrug $^1/_4$ bis die Hälfte des Strohes. Die Menge der stickstofffreien Extraktstoffe schwankt zwischen 30 und 40%. Sie bestanden etwa zur Hälfte aus unl. und unverdau lichen Pentosanen. Von wertvollen Kohlenhydraten waren Dextrin u. Stärke nicht Zucker höchstens 1% vorhanden. Der Rest der N-freien Extraktstoffe bestand au organischenSS. u. deren Salzen, nicht näher charakterisierten Stoffen, die jedoch mi Malzauszug nicht in Zucker übergeführt werden konnten, Farb- und Bitterstoffen — Auf Grund der Untersuchungsergebnisse ist das Stroh nur als ein für Wider käuer brauchbares Nahrungsmittel anzusehen, für die Ernährung der übrigen Nutz tiere und der Menschen ist es wertlos. Dasselbe gilt für Strohmehl. Für die Er nährung der Wiederkäuer ist die Herst. von Strohlmehl zwecklos, weil sie Stroh häcksel in demselben Maße ausnutzen wie Strohmehl. (Arbb. Kais. Gesundh.-Am **50**. 232—62. [Juli.] Dezember 1915. Berlin.) BORINSKI.

Luciano Pigorini, *Über den Mechanismus der Bildung und über die biologisch Bedeutung der Kokons. Beobachtungen und Versuche.* Die Verss. bestätigen die früher (S. 169) geäußerte Hypothese, daß die B. der Seide nicht die Sekretion eines zum Schutz der Raupe notwendigen Materials bedeutet, sondern vielmehr die Exkretion toxogener Prodd. erstrebt. Wenn man die Seidenraupen etwa 10 Tage vor dem Ausschlüpfen aus den Kokons entfernt, so findet trotzdem eine normale Entw. der Schmetterlinge statt. Selbst wenn man durch Züchtung der Raupen in geeigneten Glasgefäßen eine Verpuppung von vornherein unmöglich macht, so daß die Raupen frei u. unbedeckt bleiben, wird deren Metamorphose nicht beeinflußt

Die B. von Kokons ist danach keine notwendige Bedingung für die Entw. der Raupe zum Schmetterling. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 303—36. 1/10. 1915. Padua. Kgl. Station f. exper. Seidenbau.) GUGGENHEIM.

Julius Schütz, *Zur Kenntnis der Wirkung des Magnesiums auf die Körpertemperatur.* Während der durch Magnesiumsalze bewirkten Narkose erfährt die Körpertemp. eine tiefe Senkung. Diese Temperatursenkung ist keine Folge der Allgemeinnarkose, sondern primärer Natur. Sie tritt bei schlafmachenden Dosen ein, bevor das Tier völlig narkotisiert ist, sie überdauert die Narkose- und Lähmungssymptome u. erfolgt auch schon bei Mengen, die keine erkennbaren Narkosesymptome hervorrufen. Ca-Salze, welche die narkotische Wrkg. der Mg-Salze aufheben, verhindern die temperatursenkende Wrkg. nicht, sie verstärken diese im Gegenteil in manchen Fällen. Die erregende Wrkg. des Tetrahydronaphthylamins auf das Wärmezentrum wird durch die lähmende Mg-Wrkg. aufgehoben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 285—90. 11/1. Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Franklin Kidd, *Der kontrollierende Einfluß von Kohlenstoffdioxyd.* III. Teil: *Der verzögernde Einfluß von Kohlenstoffdioxyd auf die Atmung.* In den beiden ersten Teilen (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **87**. 408. 609) wurde dargelegt, daß der in der Natur häufige Ruhezustand feuchter Samen primär eine Phase von Autonarkose unter Wrkg. des selbsterzeugten CO_2 ist, daß dieses im Pflanzenprotoplasma Verzögerung und Aufhebung der n. Tätigkeit unter Bedingungen erzeugt, die sonst dem Wachstum durchaus günstig sind, u. daß hierin Analogie mit dem Schlafzustand des unbefruchteten Eis besteht. Der hindernde Einfluß des CO_2 könnte das indirekte Ergebnis einer Einw. auf den physikalischen Zustand des Protoplasmas oder das einer direkten chemischen Einw. unter Änderung irgend einer Phase des Stoffwechsels sein. Daß ein Effekt der zweiten Art zum mindesten beteiligt ist, zeigen Verss., die einen verzögernden Einfluß des CO_2 auf die Atmung erkennen lassen. Diese Verss., an Samen und Blättern ausgeführt, ergaben eine Verminderung der anaeroben B. von CO_2 durch CO_2-Gehalt der umgebenden Atmosphäre, die bei den benutzten Tempp. (12,5—25,5°) und Atmosphärendruck bis zu einem Gehalt von 50% CO_2 der Quadratwurzel dieses Gehaltes proportional ist, bei größerem Gehalt nicht mehr so ausgesprochen zunimmt. Eine dauernde Verminderung ist damit nicht verbunden, denn alsbald nach Beseitigung der hindernden CO_2-Konzentration ist die B. wieder normal. Die Hinderung macht sich auch bei aerober Atmung in Ggw. von O_2 geltend; wird der Zutritt von O_2 behindert, so daß ein gewisser Grad von anaerober CO_2-B. eintritt, dann hindert CO_2 die Oxydation nicht, während sonst die Herabsetzung der Atmung sowohl an der B. von CO_2 als an dem Verbrauch von O_2 gemessen werden kann. Das Verhältnis zwischen CO_2-Konzentration u. Herabsetzung der aeroben Atmung ist das gleiche, wie für die anaerobe. Es müssen anaerobe u. aerobe B. von CO_2 bei n. Atmung genetisch verbunden sein, wobei der Umfang des anaeroben Prozesses als begrenzender Faktor wirkt. Von den BLACKMANschen Atmungstypen ist es nur der fluktuierende, der vom verzögernden Einfluß von CO_2 unterliegt. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **89**. 136—56. 1/1. 1916. [26/8. 1915]. Cambridge. ST. JOHNS College.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Joel Conn, *Nährböden zum Gebrauch bei dem Plattenverfahren zur Zählung von Bodenbakterien.* Ein völlig befriedigender Nährboden müßte 1. der größtmöglichen Zahl von Bodenbakterien das Wachstum gestatten, 2. die Kolonien ver-

schiedener Bakterientypen möglichst scharf unterscheiden lassen (nicht nötig, wen nur die Zählung beabsichtigt ist), 3. bestimmte chemische Zus. haben. Da kei Nährboden allen Ansprüchen genügt, gibt Vf. zwei solche an, die sich ergänzen A. Bodenextraktgelatine; 100 g Bodenextrakt, gewonnen durch $^1/_2$-stdg. Koche von Boden mit dem gleichen Gewicht dest. W., 900 g dest. W., 120 g Gelatine, 1 Dextrose. — B. Asparaginatagar; 1000 g dest. W., 12 g Agar, 1 g asparaginsaure Na, 1 g Dextrose, 0,2 g $MgSO_4$, 1,5 g $(NH_4)H_2PO_4$, 0,1 g $CaCl_2$, 0,1 g KCl, Spu $FeCl_3$. — Beide werden in ihrer Leistungsfähigkeit bei einer Anzahl Böden ver schiedener Typen verglichen mit Fischers Bodenextraktagar, Lipman u. Brown „synthetischem Agar", Browns Albuminagar, Temples Peptonagar, deren Zu gleichfalls angegeben wird.

Der Nährboden A ist vornehmlich zu empfehlen, wenn die Plattenmethode al Vorstudium für qualitative Prüfung der Bodenbakterien dienen soll, da die vo verschiedenen Typen darauf gebildeten Kolonien im Aussehen gut unterscheidba sind, auch reichlich mehr Kolonien angehen, als auf den anderen Nährböden. E entspricht nur nicht der Forderung 3 und ist daher für quantitative vergleichend Unterss. weniger geeignet. Übrigens ist der Bodenextrakt dabei nicht unbeding erforderlich; es wurden praktisch ebenso gute Ergebnisse bei Ersatz durch Le tungswasser und nur unwesentlich schlechtere bei Ersatz durch dest. W. erhalte

Hauptvorteil von B ist, daß er außer dem Agar selbst keine Substanz vo unbestimmter Zus. enthält, daher für vergleichende Unterss. von verschiedene Forschern und an verschiedenen Orten sich eignet. Dieser Vorteil fehlt bei de anderen zum Vergleich herangezogenen Nährböden, von denen auch keiner fü qualitative Unterss. so gut ist wie A; doch gestatten alle, mit Ausnahme de Fischerschen, wenigstens einige Unterschiede im Aussehen verschiedener Bak terienarten. Übrigens geben alle Agarnährböden bei gleicher Technik der Inc bation quantitativ sehr naheliegende Ergebnisse. (Zentralblatt f. Bakter. u. Par sitenk. II. Abt. **44**. 719—34. 12/1. Geneva, N. Y., U. S. A. New York Agricultur Experiment Station.) Spiegel.

Arminius Bau, *Zur Kenntnis der Carboxylase.* (Vgl. Wchschr. f. Brauerei **3** 189; C. **1915**. II. 424.) Neuere Verss. ergaben, daß *Bier Carboxylase* nicht enthäl Aus der lebenden unverletzten *Hefezelle* diffundiert die Carboxylase nicht in di umgebende Fl. (Wchschr. f. Brauerei **32**. 405—6. 4/12. 1915.) Schönfeld.

Carl Neuberg und **Erwin Schwenk**, *Über das Verhalten des einfachste Zuckers zu Hefe.* Der *Glykolaldehyd* wird durch Hefe zu *Äthylenglykol* reduzier es gelang, dieses zu etwa 30% der Theorie durch Dest. im Vakuum rein darzustelle und durch Rückoxydation zu Glykolaldehyd zu identifizieren (vgl. Vff., Biochem Ztschr. **71**. 114; C. **1915**. II. 910). Es wurden 10,1 g nach Parnas und Bae (Biochem. Ztschr. **41**. 386; C. **1912**. II. 623) hergestellter Glykolaldehyd zu einer lebhaft gärenden Ansatz von 250 g Rohrzucker, 250 g Oberhefe Rasse XII un 2500 ccm Leitungswasser zugesetzt; durch Ergänzung des Zuckers, der Hefe un des W. wurde die Gärung 72 Stdn. in Gang gehalten (tagsüber bei 37°). Dan wurde filtriert, am 8-Kugelbirektificator eingeengt und der Rückstand nach wieder holter Behandlung mit A. im Vakuum von 10—11 mm destilliert. Der zwische 90 und 100° (der Hauptteil ging bei 94,5° über) übergehende Anteil betrug 3 1 g davon wurde mit im ganzen 6 ccm 15%ig. H_2O_2 unter Zusatz eines Körnchen Ferrosulfat u. einiger Tropfen verd. H_2SO_4 oxydiert u. der gebildete Glykolaldehy als p-Nitrophenylosazon (vgl. Wohl u. Neuberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 310 C. **1900**. II. 1197) nachgewiesen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1916**. 1—4. Ja Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. exp. Therapie.) Rühle.

F. Boas, *Mykologische Notizen.* I. Zur Morphologie und Physiologie es Penicillium Schneggii. In mehrere Monate alten Kulturen in Würze und extrose bildeten sich sekundäre Coremien in abenteuerlichsten Formen, schließlich baumartigen Verzweigungen von 2 cm Höhe auswachsend, großenteils steril, er bei Überimpfung auf Dextroselsg. bis zur zweiten Generation vererbbar. Auf olz findet sich sehr reiche, auf Gipsblöcken mit verschiedenen günstigen Nährlsgg. el geringere Coremienbildung, die auf Hefewassergelatine, also bei einseitiger -Nahrung, fast völlig unterdrückt wird. — Bei Züchtung der vorliegenden Art f Würze mit $^1/_{40}$-n. H_2SO_4 bildete sich nach ca. 14 Tagen ein intensiver, sehr genehmer Estergeruch aus, nie bei anderen Penicilliumarten.

II. Die Coremien von Penicillium expansum (Link) Thom, die einhend beschrieben werden, werden durch stärkere Gaben von NaCl sehr geschädigt d treten gleichfalls auf Hefewassergelatine nicht auf.

III. Brenztraubensäure als C-Quelle für Pilze und Hefen. Es wurden gg. mit je 0,1 g Brenztraubensäure, etwa zur Hälfte mit K_2CO_3 abgestumpft, er mit der gleichen Menge ihres K-Salzes verwendet, denen an Nährsalzen KNO_3, H_2PO_4 und $MgSO_4$ zugegeben wurden. Die Verss. wurden bei 25° angestellt. den alkal. Lsgg. des K-Salzes kamen nur *Willia anomala* und 6 Stämme von adosporium zu guter Entw., namentlich wuchs die erste rasch, aber ohne Ausldung des charakteristischen Estergeruches. Sporen bildeten sich in den älteren ulturen nur spärlich. In den sauren Lsgg. kamen dagegen fast alle geprüften ganismen, wenn auch teilweise langsam, zu völliger Entw. Prüfung auf Aldehyd t fuchsinschwefliger S. gab vielfach positives Ergebnis.

IV. Phlorrhizin als C-Quelle für Pilze und Hefen. Das Glucosid igte sich in Aufschwemmung, bezw. Lsg. von 1% mit KNO_3 und den üblichen ihrsalzen für eine ganze Anzahl von Organismen als ziemlich gute C-Quelle. n Spaltprodd. konnten in den Kulturen Dextrose und Phloroglucin nachgewiesen rden, in denen von Willia anomala eine als schwach rötlicher, drusiger, sphäroystallinischer Nd. sich abscheidende S. (nicht Phloretinsäure). Mucor wächst hlecht. Eine zur Gruppe *Acaulium* gehörige besondere Art Penicillium färbt e Fl. intensiv gelb, während sie durch andere Arten allmählich gelblich-braunrot ziegelrot wird. Vf. ist der Meinung, daß diese Gruppe tatsächlich mit Penilium nichts zu tun hat. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 695 701. 12/1. Gärungsphysiolog. Lab. d. Akademie Weihenstephan.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

S. Henry Ayers und **W. T. Johnson jr.**, *Das Pasteurisieren von Milch in laschen und das Einfüllen in Flaschen heißer, im ganzen pasteurisierter Milch.* ese beiden Verff. sollten durch Laboratoriumsversuche miteinander verglichen rden; insbesondere sollten die Verminderung der Keimzahl bei beiden Verss. tgestellt, beide Verff. technisch durchgearbeitet u. vorläufige Angaben über das ihlen der in Flaschen abgefaßten Milch durch Luft geboten werden. Die umsenden Verss. werden hinsichtlich Ausführung und Ergebnissen eingehend erert und durch Abbildungen, Tabellen und graphische Darstst. der Ergebnisse ranschaulicht. Es ergibt sich, daß nach beiderlei Verff. eine befriedigende Verinderung der Keimzahl erreicht werden kann; es ist erforderlich, daß die Flaschen r dem Einfüllen der Milch während 2 Minuten mit Dampf behandelt werden. s Pasteurisieren geschah während $^1/_2$ Stde. bei 65°. Die Abnahme der Zahl der kterien in 1 ccm betrug im Mittel mehrerer Verss. bei dem erstgenannten Verf. 48%, beim zweiten 97,46%. Geschieht das Abkühlen der Milch von 65 auf

10° innerhalb 5 Stdn., so findet wahrscheinlich keine größere Entw. der Bakteri statt, als wenn das Abkühlen schnell geschieht. Das Abkühlen kann auch einem Strome k. Luft erfolgen, erfordert aber mehrere Stunden. (U. S. Dep. Agriculture. Bulletin Nr. **240**. 1—27. 13/7. 1915. Bureau of Animal Industry. Se von AYERS. 6/12. 1915.) RÜHLE.

E. Hinks, *Die Beständigkeit von Wasserstoffsuperoxyd in Milch.* Die B stimmung des H_2O_2 geschah nach dem jodometrischen Verfahren von KONI (vergl. REVIS, The Analyst **35**. 359). Es zeigte sich, daß H_2O_2 anfänglich schn zersetzt wurde, daß sich die Zersetzungsgeschwindigkeit allmählich verlangsam und daß sich das unzersetzt gebliebene H_2O_2 sehr lange hielt, wenn genügend d von vorhanden war, um der ersten schnellen Zers. zu widerstehen. Die Einw. d katalytischen Aktivität der Milch auf H_2O_2 wurde an drei Proben derselb Milch gezeigt, von denen die erste Probe (A.) unmittelbar nach dem Melken u Kühlen, die zweite (B.) nach 24 Stdn. und die dritte (C.) 3 Tage danach mit H_2 versetzt worden war. In der dritten Probe war nach 1 Stde. kein H_2O_2 me vorhanden. Bei den beiden anderen wurde gefunden (im Auszuge) in % H_2O_2:

	A.	B.
Zugesetzte Menge	0,200 *)	0,197 *)
Vorhanden nach 1 Stunde.	0,158	0,146
„ „ 1 Tag.	0,100	0,100
„ „ 3 Wochen	0,087	0,099
„ „ 15 „	0,088	0,098
„ „ 39 „	0,079	0,084
„ „ 87 „	0,070	0,087

*) Die dritten Dezimalstellen aller Werte sind nicht mehr als genau anzusehen.

Wie zu erwarten war, ist also das Alter der Milch von wesentlicher Einw. a das Verhalten der Milch gegen H_2O_2. Weitere Verss., die bei 17, 27 und 37° a gestellt wurden, ergaben, daß höhere Temp. die Beständigkeit des H_2O_2 steigert. Die Peroxydasereaktionen. Zum Nachweise von H_2O_2 in Milch wurden d Rkk. mit *o-Methylaminophenylsulfat* („Ortol"), *Benzidin* und *p-Phenylendiamin* v wendet. Sie beruhen auf der gleichzeitigen Ggw. von H_2O_2 und einer Peroxyd in der Milch. Da H_2O_2 z. B. Katalase zerstört, so kann eine negative Rk. nic allein auf die Abwesenheit von H_2O_2 zurückgeführt werden, sondern auch auf d Abwesenheit einer Peroxydase, die entweder durch vorheriges Erhitzen der Mil oder durch die Wrkg. des H_2O_2 zers. worden ist. Deshalb ist es nötig, wenn a H_2O_2 geprüft werden soll, der zu prüfenden Milch etwas frische Milch zuzusetz Andererseits muß, wenn die genannten Rkk. zur Prüfung einer Erhitzung der Mil verwendet werden sollen, mit der Möglichkeit eines Zusatzes von H_2O_2 gerechn werden, da unter gewissen Umständen mit H_2O_2 versetzte Milch u. erhitzte Mil in gleicher Weise reagieren. Die Annahme LA WALLS (The Analyst **34**. 1 Amer. Journ. Pharm. **81**. 57; C. **1909**. I. 1355), daß die drei Rkk. an das V. v schiedener Enzyme gebunden seien, konnte nicht bestätigt werden. (The Analy **40**. 482—91. Dezember. [3/11.*] 1915.) RÜHLE.

E. Richards Bolton und **Cecil Revis**, *Neue Fortschritte in der Erkenntn der Zusammensetzung und in der Untersuchung von Speisefetten und -ölen.* Z sammenfassender Bericht über neue Arbeiten aus den letzten Jahren 1912—19 auf genanntem Gebiete. (The Analyst **40**. 494—503. Dezember 1915.) RÜHLE.

Theodor Paul, *Physikalische Chemie der Lebensmittel. II. Die Entsäuerung des Weines mit kohlensaurem Kalk (Chaptalisieren). Ein Beitrag zur Kenntnis der Weinsäure und ihrer Salze.* (I. Abh. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 80; C. **1915**. I. 1334.) Da der Säuregrad eines Weines identisch mit seinem Gehalt an Wasserstoffionen ist, so bezweckt die Entsäuerung mit $CaCO_3$ eine Verminderung der H^+-Ionen. Dabei spielt das chemische Gleichgewicht zwischen neutralem Calciumtartrat und Weinsäure, sowie zwischen $CaCO_3$ und Weinsäure eine wesentliche Rolle. Die Gültigkeit der für diese Gleichgewichte aufgestellten Gesetzmäßigkeiten und Gleichungen wurde, soweit der Säuregrad in Frage kommt, durch das Experiment bestätigt. In 1 kg (Liter) CO_2-freiem W. von $+18^0$ lösen sich 0,3802 g = 0,001462 g-Mol neutrales Calciumtartrat ($CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$). In CO_2-haltigem W. ist das Salz erheblich löslicher. Schon der geringe CO_2-Gehalt des gewöhnlichen destillierten W. erhöht die Löslichkeit merklich. Die äquivalente Leitfähigkeit des neutralen Calciumtartrats, sowie des Dinatrium- und Dikaliumtartrats läßt sich bis zu sehr hohen Verdünnungen (v = 40000 l/g Äq.) befriedigend durch die Formel: $\Lambda_o - \Lambda = P \cdot \sqrt[3]{1000\,\eta}$ darstellen. Für die Vermutung, daß bei den Tartraten der Erdalkalimetalle die Berechnung des chemischen Gleichgewichts durch das Auftreten komplexer Stoffe gestört werden könnte, haben sich keine Anhaltspunkte ergeben. Die Wanderungsgeschwindigkeit des sekundären Weinsäureions ($^1/_2 C_4H_4O_6''$) beträgt bei $+18^0$ 55,6. Der aus der Löslichkeitsverminderung des neutralen Calciumtartrats in wss. $CaCl_2$- und Dikaliumtartratlsgg. gegenüber reinem W. berechnete Dissoziationsgrad jenes Salzes stimmt mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelten Werten befriedigend überein. Das Löslichkeitsprod. des neutralen Calciumtartrats in wss. Lsg. beträgt bei $+18^0$ $0{,}77 \cdot 10^{-6}$.

Der mittels Zuckerinversion experimentell ermittelte Säuregrad von 1—16‰ wss. Weinsäurelsgg. stimmt befriedigend mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Werten überein. Eine etwa vorhandene störende Beeinflussung der Inversionskonstanten des H^+-Ions durch die inversionsbeschleunigende Wrkg. nicht dissoziierter Molekeln kann im wesentlichen nur innerhalb der Versuchsfehler liegen. Die Zuckerinversionsmethode ist daher zur Best. des Säuregrades der hier in Frage kommenden Gemische von Weinsäure und weinsauren Salzen brauchbar. Auch kann man die aus der Zuckerinversionskonstanten und aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten Werte nebeneinander benutzen. Ein Zusatz von A., der dem Durchschnittsgehalt der deutschen Weißweine entspricht (80 g A. in 1 l), übt auf die hier in Frage kommenden chemischen Gleichgewichte einen erheblichen Einfluß aus. Diesem muß bei der Entsäuerung des Weines mit $CaCO_3$ Rechnung getragen werden. Bei der stufenweisen Entsäuerung von wss. Weinsäurelsgg. durch $CaCO_3$ ist der Rückgang des Säuregrades im Anfang erheblich größer als später. Der Gehalt an titrierbarer S. nimmt dagegen stetig und proportional der zugesetzten $CaCO_3$-Menge ab. Dieses Verhalten läßt sich theoretisch voraussehen und rechnerisch verfolgen. Die bei der stufenweisen Entsäuerung von naturreinen Weinen auftretenden Erscheinungen stimmen mit den an Weinsäure gemachten Beobachtungen im wesentlichen überein. Die Abnahme des Säuregrades ist jedoch im Anfang nicht so stark als bei den wss. Weinsäurelsgg. Dies beruht auf der früher beginnenden Abscheidung von neutralem Calciumtartrat, da der Wein in der Regel bereits Calciumtartrat gelöst enthält, und der Alkoholgehalt des Weines dessen Löslichkeit herabsetzt. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß der Wein außer der Weinsäure noch andere, erheblich schwächere SS. in wesentlicher Menge enthält. Die Entsäuerung des Weines mit $CaCO_3$ ist kein einfacher Neutralisationsvorgang. Der Zusatz von $CaCO_3$ hat vielmehr eine weitgehende Ver-

änderung der Konstitution und eine erhebliche Verschiebung der chemischen Gleichgewichte zur Folge. Die vorliegenden Unterss. haben ergeben, daß auch auf den Wein die Gesetzmäßigkeiten anwendbar sind, nach denen sich der Säuregrad von Säurelsgg. bei Ggw. von Salzen regelt, und daß auf diese Weise alte praktische Erfahrungen bei der Weinverbesserung ihre Erklärung finden. Ein Fortschritt der Weinchemie auf dem vorliegenden Gebiete ist zurzeit nur durch Anwendung der physikalisch-chemischen Lehren möglich. (Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 542—58. 1/12. 1915. Lab. f. angewandte Chemie d. Univ. München.) Byk.

Medizinische Chemie.

A. Renault, L. Fournier und **L. Guénot**, *Fünfhundertundfünfzig Fälle von Syphilis, behandelt mit einer organischen Arsensilberbromidantimonylverbindung* (Vgl. Danysz, C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 452; Ann. Inst. Pasteur **28**. 238 C. **1915**. I. 1078. 1079.) Vff. berichten über günstige Heilerfolge mit dem Danyszschen Prod. 102. Das Mittel wirkt wie das Arsenobenzol, aber in geringeren Dosen und mit weniger heftigen und schmerzhaften Erscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 685—87. [29/11.* 1915.].) Düsterbehn.

Hugo Bauer. *Farbstoffe und biologische Forschung.* Bericht über die Arbeiten von Paul Ehrlich. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 1—7. 4/1. 1916. [10/11. 1915] Georg Speyer-Haus. Frankfurt a. M.) Schönfeld.

Max Rosenberg, *Experimentelle Studien über die Beziehung der urämischen Azotämie zur Indicanämie und Indicanurie.* Experimentelle Nierenschädigung bei Kaninchen (Oxalsäure-, Uran-, Sublimat-, Chrom-, Cantharidinvergiftung) bewirkt ein Ansteigen der Indicanausscheidung im Harn derart, daß eine bei normalen Tieren geringe, mit der Obermeyerschen Probe nicht nachweisbare Indicanurie so stark ansteigt, daß sie mit dieser Probe nachweisbar wird. Die vermehrte Indicanbildung tritt gleichzeitig mit der Erhöhung des Blutharnstoffs ein, fast ausnahmslos, sobald dieser auf 1‰ steigt. Der Indicangehalt des Blutes ist zu Anfang nur wenig erhöht und steigt erst bei weiter zunehmender Niereninsuffizienz. Danach handelt es sich bei dieser Indicanämie primär nicht um vermehrte Indicanretention, sondern um vermehrte Indicanbildung. Die Quelle der Indicanurie und Indicanämie kann enteralen oder parenteralen Ursprungs sein. Erstere Möglichkeit erscheint unwahrscheinlich, 1. weil die stark baktericiden Nierengifte eher eine Hemmung bakterieller Prozesse bedingen, 2. weil die durch orale Verabreichung der Gifte hervorgerufene starke Darmreizung so lange von keiner Hyperindicanurie begleitet war, als die Azotämie ausblieb. Da auch künstliche Azotämie durch Harnstoffzufuhr bei gesunden Kaninchen meist zu einer Hyperindicanurie führt (eine stärkere Indicanämie bleibt hier wegen fehlender Retention aus), ist es wahrscheinlich, daß die Azotämie mit der Hyperindicanämie in ursächlichem Zusammenhang steht, und daß beide von dem durch die Vergiftung hervorgerufenen Zerfall des Körpereiweißes herrühren. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 265—84. 11/1. Charlottenburg-Westend. 1. Innere Abteil. des städtischen Krankenhauses.) Guggenheim.

A. Brandweiner, *Über Salvarsannatrium nebst einigen allgemeinen Bemerkungen zur Salvarsantherapie.* Es wurde beobachtet, daß die Heftigkeit der Rk. einerseits mit der Verringerung der Menge des Lösungsmittels, andererseits mit der Größe der Dose zunimmt. Vor Anwendung größerer Dosen als 0,6 g wird gewarnt. Das Salvarsannatrium scheint etwas giftiger zu wirken als das Neosalvarsan. Der

herapeutische Effekt war ebensogut wie bei Alt- und Neosalvarsan. (Wien. klin. Vchschr. **29**. 10—14. 6/1. Wien. K. u. K. Reservespital Nr. 2.) BORINSKI.

F. Hamburger, *Theoretisches zur Antitoxinbehandlung des Tetanus.* Bei der Behandlung des Tetanus mit Antitoxin sieht man gelegentlich, daß die verhältnismäßig großen Dosen, welche bei den ersten klinischen Erscheinungen gegeben werden, ein Fortschreiten der Symptome verhindern, daß der Zustand dann einige Tage unverändert bleibt, und plötzlich 5—7 Tage nach dem stationären Stadium der Tod eintritt. Diese Erscheinungen sind abhängig von der Ausscheidung des Antitoxins und gehen mit derselben völlig parallel. Das Antitoxin, bezw. das artfremde Eiweiß, an welches es gebunden ist, hält sich gewöhnlich 4—6 Tage in gleicher Menge im Blute des behandelten Menschen, um am 5. bis 7. Tage eine sehr beträchtliche Verminderung zu erfahren. Es wird empfohlen, dem Patienten die erste Dosis Antitoxin mit großen Mengen normalen Pferdeserums gemischt zu injizieren. Da die Abwehrkräfte des Organismus nicht ausreichen, einen größeren Anteil des letzteren zu zerstören, würde auch das Antitoxin weniger angegriffen werden und im Organismus verbleiben. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 37—38. 13/1.) BORINSKI.

Mineralogische und geologische Chemie.

Joseph B. Umpleby, *Krystallisiertes Kupfergrün von Mackay, Idaho.* Krystallisiertes *Chrysokoll* kommt, begleitet von Malachit, Chalcocit u. Kaolin, in der Empirekupfermine, südwestlich von Mackay, vor. Die Krystalle sind nadelförmig und von mikroskopischer Größe. Das derbe Mineral derselben Lokalität hat nach WELLS die Zus. 39,3 SiO_2, 32,0 CuO, 18,7 H_2O, 2,4 Al_2O_3 usw., 1,7 CaO, 3,6 ZnO, spur MgO. Die annähernde Mineralzus. ist daher 87,3 Chrysokoll, 4,5 Kaolin, 8,2 Opal (SiO_2, nH_2O). Härte 3, D. 2,4, wachsartiger Glanz, beryllgrüne Farbe, weißer Strich, einachsig, positiv. Starke Doppelbrechung u. starker Pleochroismus (farblos - blaß blaugrün). Hexagonal oder tetragonal. (Journ. of the Washington Acad. of Sc. **4**. 181—83; N. Jahrb. f. Mineral. **1915**. II. 315. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

L. H. Borgström, *Identität von Kalkcancrinit und Mejonit.* 1876 beschrieb LEMBERG den Kalkcancrinit vom Vesuv. BORGSTRÖM fand, daß der Mejonit CO_2 als wesentlichen Bestandteil enthält, entsprechend der Formel $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$. Nun zeigt es sich, daß die von LEMBERG gefundene chemische Zus. des Kalkcancrinits sehr nahe mit der des Mejonits übereinstimmt (1 Kalkcancrinit nach LEMBERG, 2 Mejonit). Ebenso stimmen die physikalischen Eigenschaften u. die Paragenesis überein, so daß die Identität beider als sichergestellt betrachtet werden kann.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	CO_2	Summe
1.	39,82	33,54	22,72	0,76	4,00	100,84
2.	38,63	32,75	23,92	—	4,70	100,00

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandl. **57**. Afd. A. Nr. 6. 1—3; N. Jahrb. f. Mineral. **1915**. II. 310—11. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

Clarence N. Fenner, *Babingtonit der Passaic County, New Jersey.* Vf. zeigt, daß die oft großen Hohlräume im Quarz, Prehnit, Datolith, Albit und Pektolith der Minerallagerstätten in den Watchungtrappgebirgen des nördlichen New Jersey durch Auflösen von Babingtonit entstanden sind. Der Beweis wird an zurück-

gebliebenen kleinen Mengen des primären Minerals geführt. (Journ. of the Wa shington Acad. of Sc. **4**. 552—58; N. Jahrb. f. Mineral. **1915**. II. 311. Ref. KRAUS ETZOLD.

Clarence N. Fenner, *Nachträge zu der Notiz über den Babingtonit der Pas saic County, New Jersey.* Es hat sich durch ALLEN herausgestellt, daß die in vorstehenden Referat erwähnten Hohlräume zum Teil auf Anhydrit zurückgeführ werden müssen, für die Hauptmasse wird die erst angegebene Entstehung fest gehalten. (Journ. of the Washington Acad. of Sc. **4**. 598—605; N. Jahrb. f. Minera **1915**. II. 311—12. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Herbert Küchler, *Chemische und optische Untersuchungen von Hornblende und Augiten aus dem Dioritgabbromassiv des oberen Veltlin.* Optisch und chemisc lassen sich grüne und braune *Hornblenden* unterscheiden, erstere sind auf di Hypersthendiorite beschränkt, letztere sind erstes femisches Ausscheidungspro in den Gabbrotypen. Die braunen Hornblenden sind titanreiche sesquioxydhaltig Amphibole mit mehr als 2% W. (eisenreiche, basaltische Hornblenden). Die grüne Hornblenden sind eisenreich, aber kalkarm, die Sesquioxyde treten zurück, Wasse schwankt zwischen 2,6 u. 2,7%. Sie sind aus rhombischen Pyroxenen unter der Einfluß der Metamorphose entstanden. Die Farbe der Hornblenden ist eine Funk tion des Eisens in Verb. mit dem Titan. Der Pleochroismus nimmt von den grüne nach den braunen Hornblenden mit steigendem Titangehalt zu. — Die chemisch Zus. der rhombischen *Augite* war äußerst konstant, die monoklinen variieren auf fällig in dem Gehalt an Monoxyden. Der Vers., die chemische Konstitution de vorliegenden Amphibole und Pyroxene festzustellen führte zu folgendem: Nac den Formeln von TSCHERMAK u. ROSENBUSCH lassen sich die Analysen nicht be rechnen. Chemisch gebundenes W. nimmt am Aufbau der Moleküle teil, mu daher bei den Berechnungen beachtet werden. Auf der einen Seite stehen di grünen Hornblenden und rhombischen Augite, auf der anderen die braunen Horn blenden und monoklinen Augite, bei den einen ist das Verhältnis von S. zu Bas wie 1 : 1, bei den anderen haben wir einen Überschuß an Basen. Eine Berechnun für die 1. Gruppe hat sich unter der Annahme der Moleküle $R^{II}SiO_3$, $R_2^{III}O_3 \cdot SiO$ $R_2^{I}O \cdot SiO_2$ vornehmen lassen. Für die braunen Hornblenden und die monokline Augite wurde das Molekül $H_2O \cdot R_2^{III}O_3 \cdot SiO_2$ angenommen neben dem normale Metasilicat $R^{II}SiO_3$. (Chemie der Erde **1**. 58—100; N. Jahrb. f. Mineral. **1915**. I 312—13. Ref. BAUER.) ETZOLD.

E. S. Moore, *Oolithischer und pisolithischer Baryt vom Saratogaölfeld, Texa* Die Konkretionen wurden beim Bohren von Ölbrunnen aus 1120—1350 Fuß Tief erhalten. Farbe weiß bis bläulichgrau, D. 4,25. YOUNGS fand: 0,88 SiO_2, 0,41 Al_2O 0,07 Fe_2O_3, 2,129 CaO, 2,067 SrO, 58,17 BaO, 35,104 SO_3, 0,55 H_2O und flüchtige Material. Die annähernde Mineralzus. wird daher als 88,54 $BaSO_4$, 3,76 SrSO 5,17 $CaSO_4$ angegeben. (Bull. of the Geol. Soc. of America **25**. 77—79; N. Jahrb f. Mineral. **1915**. II. 318. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

K. Keilhack, *Die Schlammführung des Yangtse.* Das im Mündungsgebie etwas nördlich von Wusung Rhede geschöpfte W. enthält 0,34% feste Stoffe. A dieser Stelle führt der Fluß 50000 Sekundenkubikmeter W. mit 17000 kg feste Stoffen. Er führt also dem Gelben Meer im Jahre 530000000 Tonnen feste Stoff zu, die bei D. 2 einen Raum von 240000000 cbm einnehmen. Die Korngröße zeig folgende Verhältnisse: 2,9% > 0,05, 42% > 0,01, 55,1% < 0,01 mm. Die chemisch Zus. ist unter 1. angegeben, zum Vergleich ist die des Elbschlicks bei Tange münde unter 2. beigefügt. Dem Gelben Meer führt der Yangtse im Jahre mehr a

000000 Tonnen P_2O_5, 17000000 Tonnen K_2O und 570000 Tonnen N zu. (Das eutsche Reich produziert jährlich 1000000 Tonnen Kali.)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
1.	53,11	18,54	6,72	2,68	3,09	1,73	3,16
2.	55,72	16,88	6,38	1,81	1,01	1,15	2,56

	SO_3	P_2O_5	CO_2	Org. Subst.	N	H_2O (105°)	Glühverl.
1.	Sp.	0,21	1,64	1,46	0,14	2,00	4,73
2.	—	0,37	0,09			14,03	

Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. **66**. 325—28; N. Jahrb. f. Mineral. **1915**. II. 330—31. Ref. MILCH.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Gustav Riedl, *Über die Unterscheidung einiger Edelsteine von ihren Surrogaten durch Luminescenz.* Vf. beschreibt eine Vakuumröhre, die eine Verbindung iner Röntgenröhre mit einer Kathodenröhre darstellt, die beide bequem mit Edelteinen beschickt werden können, so daß nur einmaliges Evakuieren nötig ist. — *Rubin.* Natürliche und synthetische Rubine werden im Kathodenlicht leicht zum euchten in schönem, rotem Licht gebracht, letztere leuchten, abgesehen von inzelnen birmanischen Rubinen, weit länger als erstere. Je blasser die Farbe, esto geringer werden die Unterschiede. In der Röntgenröhre verhalten sich synhetische u. Birmarubine gleich, sie phosphorescieren viel lebhafter als Siamrubine. Nachleuchten und Ausschalten des Stromes ist nur bei synthetischen Steinen zu eobachten. Im ultravioletten Licht zeigen Birma- und synthetische Rubine ein chwarzviolettes Licht, während Siamsteine dunkel bleiben, besonders stark zeigt ich der Unterschied durch ein Rubinglas oder durch eine rauchgraue Brille. Diese Beobachtungen können auch zur Unterscheidung der sich anders verhaltenden ninderwertigen Steine (Spinell, Turmalin, Glas usw.) dienen. — *Sapphir.* Licht der dunkel gefärbte natürliche Steine werden im Kathodenrohr blaugrün oder unkel weinrot; bei synthetischen Steinen ist das Phosphorescenzlicht hellblau oder otviolett wie die Kaliflamme. Eine Verwechslung ist danach unmöglich. — *Diamant.* Er strahlt im Kathodenlicht sehr intensiv, mehr als andere Steine, immelblau, blaugrün, hellgrün, grünlichgelb und gelb und unterscheidet sich durch von allen anderen farblosen Steinen. — *Smaragd.* Der echte luminesciert in inem düsteren Rot, während der sogenannte synthetische Smaragd, ein Be-haltiges „analysenfestes" Glas, grün bleibt. Auch andere grüne Steine (Turmalin, Olivin usw.) lieben im Kathodenrohr dunkel oder sprachen doch sehr wenig an. — Die im Röntgen- und Kathodenlicht auftretenden Farben sind ohne spektroskopische Unters. chwer zu beschreiben. Die Luminescenzerscheinungen sind hochwichtig für die Erkennung der Edelsteine voneinander, von synthetischen Steinen und von Surrogaten und zeigen auch die Hinfälligkeit der Befürchtung, daß alle Edelsteine durch eliebig färbbare synthetische Korundmasse nachgeahmt werden können. Das ultraiolette Licht ist für die Luminescenzerscheinungen nicht so günstig als das der Röntgen- und Kathodenröhre. (Fachzeitschr. d. Wiener Juweliere, Gold- u. Silberchmiede **6**. Nr. 1. 1—6; Nr. 8. 8; N. Jahrb. f. Mineral. **1915**. II. 296—98. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Otto Pfeiffer, *Zum Nachweis der Magnesia aus Kaliabwässern.* Der Vf. hat ie Methoden von PRECHT u. NOLL (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 320; C. **1913**. II. 172) achgeprüft. Die Unters. führte zu folgenden Schlüssen. Die Ergebnisse der

Methode von NOLL entsprechen nicht der Gesamtmenge der Mg-Salze, die mit de Kaliabwässern in einen Flußlauf gelangt sind, sondern bleiben hinter den wirk lichen Werten zurück. Die Gleichgewichtszustände der Salze im W. werden durc beide Methoden unrichtig zum Ausdruck gebracht. Nach dem Verf. von NOL kann man auf die verarbeiteten Carnallitmengen keine Rückschlüsse ziehen. Nac dem Verf. von PRECHT findet man das den Flüssen zugeführte $MgCl_2$ und CaC mit hinreichender Genauigkeit, um die entsprechenden Carnallitmengen berechne zu können. Das PRECHTsche Verf. liefert unmittelbar den zutreffenden Ausdruc für den Zustand des W. hinsichtlich der Versalzung durch $MgCl_2$ u. $CaCl_2$. Di Ermittlung des $MgSO_4$ bleibt der besonderen Best. im Rückstand vom Alkoho auszug vorbehalten. Der Gehalt des Flußwassers an den 3 Salzen begrenzt di Aufnahmefähigkeit weiterer Abwassermengen mit diesen Salzen, namentlich de Kaliabwässer. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 7—11. 4/1. 1916. [11/11. 1915]. Städ Gas- u. Wasserwerke. Magdeburg.) SCHÖNFELD.

Ludwig Kroeber, *Anleitung zur Untersuchung des Trinkwassers.* Der Ver fasser erläutert die in der Kriegssanitätsordnung, Anlage I, festgelegten Grund sätze, nach denen die Untersuchung des Trinkwassers von den Militärapotheker zu bewerkstelligen ist, wobei er die Brunnenhygiene besonders berücksichtig Die Abhandlung zerfällt in die folgenden Abschnitte. — 1. Die Besichtigun an Ort und Stelle. — 2. Die Prüfung an Ort und Stelle. — 3. Die Prüfung i Laboratorium. — 4. Die Beurteilung der gefundenen Werte. (Pharm. Zentralhall **56**. 703—8. 25/11. 719—29. 2/12. 741—46. 9/12. 770. 23/12. 1915.) DÜSTERBEHN.

M. W. Scheltema, *Über die Bestimmung von Ammoniak, der Aminosäure und von Eiweiß im Harn mittels Formaldehyd.* 1. Best. von NH_3 im Harn. 10 cc des filtrierten Harns werden mit 90 ccm ausgekochtem W. versetzt. Nach Zugab von 4 Tropfen verd. Methylengrünlsg. u. 5 Tropfen 1%ig. alkoh. Phenolphthalei titriert man mit $^1/_{10}$-n. NaOH bis zur Rosafärbung (Säuregrad nach NAEGELI Nach Zugabe von 10 ccm neutralisiertem halbverd. Formol titriert man nochma bis zur Rosafärbung. Die Anzahl von $^1/_{10}$-n. Lauge $\times$ 1,76 = mg NH_3 in 10 cc Harn. — 2. Für die Best. der Aminosäuren ist die Methode von DE JAEGER unte Zusatz von Monomagnesiumphosphat sehr geeignet. — 3. Über die Best. von NH Salzen + Aminosäuren im Harn vgl. SCHELTEMA, Diss. Leiden. — Best. de Eiweißgehaltes im Harn mit Hilfe der Formoltitration. 1. In 25 ccm des filtrierte Harnes bestimmt man nach Zusatz von Methylengrün und Phenolphthalein di Formaldehydzahl = FZ. I. Man kocht eine bestimmte Harnmenge und überzeug sich [mit Essigsäure und $K_4Fe(CN)_6$], daß das Filtrat eiweißfrei ist. Ist dies de Fall, so bestimmt man in 25 ccm des Filtrats die Formaldehydzahl = FZ. II. Di Differenz entspricht dem Eiweißgehalt des Harns. — 2. Kann das Eiweiß durc das Kochen nicht vollständig entfernt werden, so verfährt man folgendermaßen Man versetzt 50 ccm Harn mit 5 ccm *Sulfosalicylsäurelsg.* (1 : 10), wodurch da Eiweiß vollständig gefällt wird. 25 ccm Filtrat werden mit 25 ccm W. verd. un mit Lauge (Phenolphthalein) titriert, bis die rote Farbe plötzlich in Gelb überg gangen ist; darauf titriert man bis zur Rosafärbung (= FZ. II). In 25 ccm Har wird die FZ. I nach der oben angegebenen Methode bestimmt. — 3. Best. durc die Aciditätsveränderung beim Kochen. Wird ein eiweißhaltiger Harn durc Kochen vom Eiweiß befreit, so nimmt der Säuregrad um so mehr ab, je me Eiweiß der Harn enthielt. (Pharmaceutisch Weekblad **52**. 1549—55. 23/10. [18/6 1915. Delft.) SCHÖNFELD.

J. F. Sacher, *Über einen neuen colorimetrischen Nachweis von Mangan i Farben, Lacken, Firnissen u. dgl.* Die in Chem.-Ztg. **39**. 319; C. **1915**. I. 12

beschriebene Methode des Vfs. eignet sich auch zum Nachweis von Mn in Lacken, Sikkativen usw. Nach Behandlung der Farbsubstanz mit HCl wird das Filtrat mit NaOH oder Soda neutralisiert (Lackmuspapier). In die eben alkal. gewordene Lsg. fügt man im Reagensglas tropfenweise 3%ig. Oxalsäure hinzu. Zur schnellen Überführung des Manganhydroxyduls in Hydroxyd empfiehlt es sich, das Gemisch auf Zusatz von Alkali schwach zu erwärmen; die Oxalsäure muß aber in der Kälte zugesetzt werden. Bei der Prüfung von Lacken, Firnissen usw. brauchen nur geringe Mengen dieser Körper verascht zu werden. Nach der Methode läßt sich der Mn-Gehalt eines Lackes von 0,05% in 0,1 g Substanz zuverlässig nachweisen. (Farbenzeitung **20**. 1309. 11/9. 1915. Düsseldorf.) SCHÖNFELD.

J. Koerner, *Die Beurteilung der Alkali-Kalkgläser nach der Tscheuchnerschen Formel.* Der durch den Vf. erweiterten TSCHEUCHNERschen Formel kommt bei der Beurteilung von Gläsern eine weitgehende Gültigkeit zu. Für eine Reihe von nach der Formel ermittelten Natron- und Kali-Kalkgläsern wurden die Prozentzahlen in Diagramme eingetragen. Die graphische Darst. hat sich beim Vergleich und zur Beurteilung der Gläser als brauchbar erwiesen; sie könnte daher in der Praxis bei der Feststellung der Güte eines Glases gute Dienste leisten. (Sprechsaal **48**. 333—34. 23/9. 342—44. 30/9. 353—55. 7/10. 363—64. 14/10. 372—73. 21/10. 1915.) SCHÖNFELD.

T. C. N. Broeksmit, *Citronensäure.* Die Jodoformreaktion zeigt außer Citronensäure auch *Äpfelsäure* (vgl. Pharmazeutisch Weekblad **41**. 401; C. **1904**. I. 1671). Die beiden SS. können durch die Ba-Salze getrennt werden. Ba-Citrat fällt aus W. amorph aus; der Nd. wird aber mit der Zeit krystallinisch und bildet dann aus Nadeln bestehende Rosetten. Die Abscheidung des Citrats kann durch Zusatz von A. beschleunigt werden. Das Ba-Salz der Äpfelsäure ist in W. ll. Bei Zugabe von A. scheidet sich das Salz zwar aus, es bleibt aber amorph. Sind neben den beiden SS. noch andere Verbb. vorhanden, z. B. Bernsteinsäure, Oxalsäure usw. (Pflanzensäfte), so behandelt man das Gemisch mit $BaCO_3$, filtriert und wäscht den Nd. mit einer Lsg. von 2,5 Tln. A. und 7,5 Tln. W. Der Nd. wird mit 30%ig. verd. Essigsäure übergossen. Zum Filtrat gibt man etwas $KMnO_4$ und nach Entfärbung einige Tropfen Jodtinktur. Bei Ggw. von Citronensäure bildet sich Jodoform. Liegt reine Citronensäure (bezw. Citrate) vor, so behandelt man die Lsg. direkt mit $KMnO_4$, bezw. unter Zusatz von Essigsäure, eventuell auch von NaOH. (Pharmazeutisch Weekblad **52**. 1637—39. 13/11. 1915. Haarlem.) SCHÖNFELD.

Fritz Frank, *Nachweis von Benzol in Mischungen.* Sehr gute Resultate erhielt Vf. bei der Nachprüfung der DIETERICHschen Methode zum *Nachweis von Bzl. mittels Dracorubinpapier.* (Farbenzeitung **20**. 1281. 4/9. 1915.) SCHÖNFELD.

Carl Neuberg und **Joh. A. Mandel**, *Über einen einfachen Nachweis von kleinen Mengen Glycerin, sowie von Alkoholen und Säuren der Kohlenhydratreihe.* Er geschieht, indem man 2—3 ccm einer 1%ig. oder 1‰ig. Lsg. von *Glycerin* in W. mit genau 3 Tropfen (= 0,12 ccm) n. NaOCl nach RASCHIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4586; C. **1908**. I. 204) versetzt und 1 Minute kocht; dann setzt man noch 3 Tropfen n. NaOCl zu u. kocht wieder 1 Minute; es entsteht fast sofort *Glycerose.* Die noch h. Fl. versetzt man mit 3 Tropfen HCl (D. 1,124), kocht 30—60 Sekunden und versetzt die farblose Fl. mit der gleichen Menge rauchender HCl und einer kleinen Messerspitze Orcin (großer Überschuß daran ist zu vermeiden). Beim Kochen tritt violette oder grünblaue Färbung ein. Die gefärbte Lsg. zeigt unmittelbar einen Absorptionsstreifen, der meist deutlich nach Ausschüttlung mit

reinem Amylalkohol wird; ein etwaiger Nd. löst sich dabei. Der Streifen liegt im Gelb. Der Amylalkoholauszug ist blaugrün oder blauviolett gefärbt. Ganz gleich verhält sich gebundenes Glycerin; geprüft wurde *glycerinphosphorsaures Ca.* *Äthylenglykol* gibt nur bei Oxydation seiner 1%ig. Lsg. mit 3 Tropfen Hypochlorit mit Orcin und HCl eine gefärbte Lsg., aber ohne B. eines beständigen und charakteristischen Absorptionsstreifens im Amylalkoholauszuge. Bei gleicher Behandlung, wie für Glycerin angegeben, geben in 1%ig. Lsg. eine positive Farbprobe: *Erythrit, Adonit, l-Arabit, d-Mannit, d-Sorbit* und *Dulcit;* ferner in 1- und 0,1%ig. Lsgg.: *d-gluconsaures Ca, d-Mannonsäurelacton, d-galaktonsaures Cd, d-Glucosaminsäure;* ferner *d-Glucose, d-Mannose, d-Galaktose, d-Glucosaminchlorhydrat.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1916**. 4—8. Januar. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) RÜHLE.

G. A. Stutterheim, *Formaldehyd-Fettquotient der Milch.* Die Best. des Verhältnisses Fett : Eiweiß ist umständlich, da die N-Best. zeitraubend ist. Der Faktor, mit dem die Formaldehydzahl multipliziert werden muß, um den Eiweißgehalt der Milch zu berechnen, beträgt 0,480—0,516, er bewegt sich also in ziemlich weiten Grenzen. Vf. empfiehlt deshalb, das Verhältnis Formaldehydzahl : Fett direkt zu bestimmen und von einer Berechnung des Eiweißgehaltes abzusehen. (Pharmaceutisch Weekblad **52**. 1729—31. 4/12. 1915. Helder.) SCHÖNFELD.

K. Scheringa, *Wasser- und Extraktbestimmungen in Nahrungsmitteln usw.* Das W. wird unter vermindertem Druck verdampft. Die zu untersuchende Substanz gibt man in einen Rundkolben, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen ist. In der einen Bohrung befindet sich ein kurzes Glasrohr, das mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht, in der anderen ein Capillarrohr. Mit Hilfe dieser Vorrichtung kann man z. B. 1 g Mehl in 30 Minuten bis zur Gewichtskonstanz trocknen. — Vf. hat seine Methode zur *Fettbest. in Käse* (vgl. C. **1915**. I. 849) mit der des Codex verglichen; die Werte stimmen gut überein. — *Fettbest. in Kakao.* Zweimaliges Schütteln von 2 g Kakao mit je 20—25 ccm absol. Ä., Abpipettieren von 20—25 ccm (nach ½ Stde.), Versetzen mit einigen Tropfen Zuckersirup, Schütteln; Filtrieren durch Watte, Nachwaschen mit Ä. usw. (Pharmaceutisch Weekblad **52**. 1732—33. 4/12. 1915. Alkmaar.) SCHÖNFELD.

W. Windisch und **M. Glaubitz**, *Über die Bestimmung des Wassergehaltes in Würzen, Zuckerlösungen, Gerste, Hopfen, Malzkeimen und Hefe nach der Carbidmethode.* (Vgl. Wchschr. f. Brauerei **31**. 1; C. **1914**. I. 578.) Da die direkte Best. des Extraktes in Bierwürze usw. keine Aussicht auf allgemeine Verwendung bietet, so versuchten die Vff., statt des Extraktes den Wassergehalt der Würze zu bestimmen, und zwar nach der Carbidmethode von CAMPBELL (vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 67; C. **1913**. I. 1138). Die Methode lieferte für die Wasserbest. in Gerste, Malz, Hopfen, Trub, Geläger usw. brauchbare Werte. Diese liegen etwas höher als die durch Trocknung bestimmten. Die Schwierigkeiten, die sich der genauen Wasser-, bezw. Extraktbest. in der Würze entgegenstellen, sind durch die Carbidmethode nicht beseitigt worden. Bei Unters. von Fil., wie Würzen u. Zuckerlsgg., können infolge der schwierigen Regulierbarkeit des Gasstromes unrichtige Resultate erhalten werden. Ist die Gasentw. bei einer Unters. auch nur kurze Zeit zu stark, so ist die Analyse zu verwerfen. Eine Hauptschwäche der Methode ist die Verwendung zu geringer Flüssigkeitsmengen (0,2—0,4 g). Der Wasserfaktor, d. h. die Menge W., die 1 g Acetylen entspricht, wurde zu 1,4426 gefunden (ber. 1,3846). (Wchschr. f. Brauerei **32**. 389—91. 20/11. 397—98. 27/11. 1915.) SCHÖNFELD.

F. Wolter, *Über Zuckerbestimmung im Harn mit Nitropropioltabletten und einige andere Harnreaktionen.* Nach den Beobachtungen des Vfs. gaben alle untersuchten Harne mit den Nitropropioltabletten eine mehr oder weniger starke positive Rk. Die Rk. wird demnach entweder durch andere im Harn enthaltene Stoffe beeinflußt, oder sie zeigt auch ganz minimale Mengen von Zucker an, die in jedem Harn vorkommen, aber nicht pathologisch sind. Vf. gibt der HEINEschen Lsg. den Vorzug. Man kocht am besten Reagens u. Harn getrennt u. setzt dann den Harn tropfenweise zu. — Vf. verwirft die Salpetersäurekochprobe zum Eiweißnachweis als unbrauchbar, weil sie kleine Mengen von Eiweiß nicht anzeige, und empfiehlt dafür die Kochaussalzprobe. Man setzt dem klaren Harn ca. 11 Tropfen verd. Essigsäure und $^1/_3$ Vol. gesättigter Kochsalzlsg. zu und kocht. — Schließlich weist Vf. darauf hin, daß die Blutbenzidinprobe viel deutlicher und rascher verläuft, wenn man von der Ätherausschüttlung absieht. Man löst Benzidin in Eg. und schüttelt mit H_2O_2 aus; hierauf überschichtet man den fraglichen Harn, der bei Ggw. von Blut an der Berührungsstelle einen schönen grünen Ring zeigt. (Pharm. Ztg. **60**. 784. 29/9. 1915. Düsseldorf-Grafenberg.) DÜSTERBEHN.

Droste, *Der klinische Wert der älteren Harneiweißreagenzien.* Vf. kann sich der Ansicht WOLTERS (s. vorsteh. Ref.) von der Wertlosigkeit der Salpetersäurekochprobe für klinische Zwecke nicht anschließen. (Pharm. Zentralhalle **56**. 739 bis 740. 9/12. 1915. Hannover.) DÜSTERBEHN.

Leopold Pollak, *Beiträge zur Kenntnis des Kastanienholzextraktes.* (Vgl. Vf., Collegium **1914**. 715; C. **1915**. I. 224.) Die *Best. des Lignins* nach CROSS, BEVAN und BRIGGS (Chem.-Ztg. **31**. 725) hat der Vf. vom Holz auch auf Extrakte übertragen; er verfährt dabei derart, daß 1,5—3,0 g Extrakt auf Sand dreimal zur Trockne eingedampft u. dann noch 2 Stdn. bei 100° getrocknet werden; nach dem Erkalten überschichtet man die M. mit 40 ccm Phloroglucinlsg., rührt oft durch u. läßt bedeckt über Nacht stehen. Dann gießt man die Fl. in ein Spitzglas ab, läßt absitzen u. filtriert durch einen mit Baumwollpfropfen beschickten Trichter. 10 ccm des Filtrats werden, wie oben (l. c.) angegeben, titriert u. der Phloroglucinabsorptionswert auf 100 g Trockenrückstand des Extraktes berechnet. Es geht nicht an, den Extrakt unmittelbar mit der Phloroglucinlsg. zu verrühren, da infolge des Gehaltes dieser an Aldehyden, besonders an Furfurol, neben dem Lignonphloroglucid auch Furfurolphloroglucid gebildet, und somit die Werte für ersteres zu hoch ausfallen würden. Im Durchschnitt fand Vf. den Absorptionswert, bezogen auf 100 Tle. Gerbstoffe, für Kastanienholz zu 33 u. für Kastanienextrakt zu 16. Zur Erklärung dieses Unterschieds nimmt Vf. an, daß die den Phloroglucinwert gebende Gruppe der Ligninsubstanz während der Extraktion des Holzes immer von neuem aus dem Ligninkomplex gebildet werde. Die Zus. einiger Kastanienhölzer u. von Quebrachoholz in % der Trockensubstanz war:

	Kastanienholz aus				Quebrachoholz aus Gran Chaco
	Südostfrankreich	Südwestfrankreich	Süditalien	Korsika	
Gerbstoff	12,50	13,50	13,20	13,20	19,00
Nichtgerbstoffe	2,20	1,30	2,20	1,90	1,90
Cellulose	27,07	29,95	27,32	27,05	27,99
Lignin (nach KÖNIG)	10,83	7,10	6,64	6,72	18,17
Phloroglucinabsorptionswert	4,40	4,56	4,21	4,11	1,42
Pentosen	19,06	18,87	18,32	15,28	11,54

Verss. an verschiedenen Extrakten ergaben, daß der Absorptionswert gut Aufschluß darüber wird geben können, ob Quebrachoextrakt mit Celluloseextra versetzt wurde, bei Kastanienextrakt ist dies nicht so einfach. Es wurde gefund in % (Filterverf.) für:

Extrakt	Gerbstoff	Nichtgerbstoff	Unlösliches	Wasser	Phloroglucinwert bezogen auf	
					100 Tle. Trockensubstanz	100 Tle. Gerbstoff
Kastanienextrakt	31,7	10,2	0,5	57,6	4,17	13,2
„	30,5	6,6	0,2	62,7	4,40	14,4
„	30,6	7,9	1,1	60,4	5,66	18,4
„	32,4	8,4	0,8	58,4	5,01	15,4
Quebrachoextrakt, Triumph . .	32,5	2,5	0,0	65,0	0,0	0,0
„ fest	72,0	7,0	1,0	20,0	1,32	1,8
„ sulfitiert . .	31,8	3,6	0,0	64,6	0,18	0,5
„ „ . .	33,7	3,6	0,7	62,0	0,0	0,0
Celluloseextrakt	23,7	27,5	0,0	48,8	4,40	18,6
„	17,5	33,5	0,1	48,9	4,53	25,9
„	12,4	41,3	0,2	46,1	4,07	32,8
Sulfitcelluloseextrakt	31,2	31,0	0,1	37,7	7,88	25,2

Collegium **1915**. 435—40. 4/12. [1/11.] 1915. Aussig a/E.) RÜHLE.

R. Lauffmann, *Das Levi-Orthmannsche Gerbstoffbestimmungsverfahren* (Jou of Am. Leather Chemists Assoc. **1913**. August; Collegium **1913**. 525; C. **1913**. 1708). Es stellt gegenüber dem Schüttel- und dem Filterverf. eine Verbesseru nicht dar, die im Gegenteil, abgesehen von den damit erhaltenen gleichmäßig Ergebnissen, den Vorteil haben, daß sie eine unmittelbare quantitative Gewich best. der Gerbstoffe gewähren. Doch kann das LEVI-ORTHMANNsche Verf. z Fabrikkontrolle mit Nutzen angewendet werden, wenn es sich immer um di selben Gerbstoffe handelt. Denn die Annahme, auf der die Berechnung des Fa tors beruht, daß alle Gerbstoffarten die gleiche, dem hypothetischen Monoglucos $C_{20}H_{20}O_{14}$, entsprechende Zus. hätten, trifft nicht zu. Denn es ist sicher, daß g wisse Arten, namentlich die Protocatechin- und die Pyrogallolgerbstoffe, sehr v schiedene Zus. besitzen. Es werden daher die verschiedenen Gerbstoffe zum T sehr verschiedene Mengen Cr binden, und es müßte für jeden Gerbstoff ein b sonderer Faktor ermittelt werden. (Ledertechn. Rundschau Nr. 38, techn. Beila zu „Die Lederindustrie“. Deutsche Gerberzeitung, F. A. GÜNTHER, **58**; Collegiu **1915**. 457—61. 4/12. Freiberg i/S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

W. H. Simmons, *Ameisensäure als Reagens in der Analyse ätherischer Öle.* V. zeigt an Verss. mit verschiedenen äth. Ölen, daß *Ameisensäure* sich als wertv bei der Unters. von *Geraniumöl* u. bei Einhaltung richtiger Versuchsbedingung auch zur Best. des Gehaltes von Pfefferminzölen an *Menthol* erwiesen hat. Ameise säure scheint auch gewisse Vorteile gegenüber dem gewöhnlichen Verf. der Ac tylierung zu bieten. Das Erhitzen des Gemisches auf dem sd. Wasserbade t wegen der gleichförmigeren Temp. dem Erhitzen auf dem Sandbade vorzuziehe Zusatz von Na-Acetat oder -Formiat ist unnötig (vgl. auch SCHIMMEL, Halbjah bericht **1913**. 64. Oktober). (The Analyst **40**. 491—94. Dezember. [1/12.*] 191 RÜHLE.

T. C. N. Broeksmit, *Antifebrin und Phenacetin. Pyramidon.* Phenacetin gibt mit Phenol, Chlorkalk und NH_3 dieselbe dunkelblaue Färbung wie Antifebrin. Phenacetin kann neben Antifebrin mittels der Chromsäurereaktion nachgewiesen werden. Liegt aber ein komplizierteres Gemisch vor, dann versagt die Rk. Die beiden Verbb. können aber scharf nachgewiesen werden mit Dampfreaktionen: die Isonitrilreaktion zum Nachweis von Antifebrin, die Äthylacetatreaktion zum Nachweis des Phenacetins. Das Gemisch, das z. B. Pyramidon, Antipyrin, Aspirin, Salipyrin, Phenacetin, Antifebrin usw. enthält, wird mit festem NaOH und W. versetzt, bis das Gemisch warm wird und zu schmelzen beginnt. Der Dampf riecht deutlich nach Carbylamin. Pyramidon kann man mit folgenden Farbenreaktionen nachweisen. Eine Pyramidonlsg. färbt sich nach Zusatz von $NaNO_2$ und einiger Tropfen 6%ig. Essigsäure violett. Bei Antipyrin tritt viel später eine blaugrüne Farbe auf. Mit alkoh. J färbt sich die Pyramidonlsg. violett, desgleichen mit $FeCl_3$ (1 : 10), mit Na-Persulfat, bezw. NaOCl-Lsg. und 6%ig. Essigsäure. (Pharmaceutisch Weekblad **52**. 1635—37. 13/11. 1915. Haarlem.) SCHÖNFELD.

Donald D. van Slyke, Mariam Vinograd-Villchur und **J. R. Losee**, *Die Abderhaldensche Reaktion.* Die bei Einw. von menschlichem Blutserum auf menschliches Placentargewebe stattfindende Proteolyse wurde quantitativ in der Weise untersucht, daß man das Serum 16 Stdn. lang bei 37° in Ggw. von Toluol im Brutschrank auf das sorgfältig nach den Vorschriften von ABDERHALDEN oder PREGL bereitete Placentargewebe einwirken ließ und den Amino-N-Gehalt des Reaktionsprod. bestimmte. Das für die Verss. verwandte Blutserum entstammte teils gesunden Männern, teils nichtschwangeren Frauen, teils schwangeren Frauen, teils Männern und Frauen, die an Lungenentzündung erkrankt waren. Bei einigen Verss. wurde an Stelle des Placentargewebes carcinomatöses Gewebe (Gebärmutterkrebs) als Substrat verwandt. In nahezu allen Fällen wirkte das Serum auf das Substrat proteolytisch ein; die bei dem angewandten Verf. gewonnenen, den Grad der Proteolyse zum Ausdruck bringenden Zahlen bewegen sich innerhalb derselben Grenzen, gleichgültig, ob das Serum von schwangeren oder von nichtschwangeren Individuen verwandt wurde. Das in der angegebenen Weise ausgeführte Verf. ist demnach zur Erkennung der Schwangerschaft nicht brauchbar. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 377—406. Nov. 1915. New York. ROCKEFELLER Institute und Lying-In Hospital.) HENLE.

Knublauch, *Über eine Fehlerquelle bei der Elementaranalyse von Kohlen, die eine größere Menge kohlensaure Erden enthalten.* Wird *Kohle* bei der *Elementaranalyse* im O-Strome verbrannt, so ist die Temp. höher als 600°. Infolgedessen entweicht CO_2 aus $CaCO_3$ und aus $MgCO_3$ und kommt im Kaliapparat mit zur Wägung. Dadurch entstehen folgende Fehler: 1. Der C-Gehalt fällt um $^3/_{11}$ der an Ca u. Mg gebundenen CO_2 zu hoch aus. 2. Falls als Asche der im Schiffchen zurückbleibende Rückstand angenommen wird, so ber. sich der O-Gehalt um die CO_2 der Erdalkalicarbonate zu hoch und um $^3/_{11}$ dieser CO_2 zu niedrig, so daß $^3/_{11}$ der CO_2 von O zu subtrahieren ist. 3. Bei der Best. der Asche im Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner, wird mehr oder weniger CO_2 ausgetrieben, so daß der O-Gehalt zu hoch gefunden wird, wobei eine Korrektur ohne weiteres nicht möglich ist. Es empfiehlt sich deshalb vor der Ber. des O die Asche mit NH_4-Carbonat zu erhitzen, aber nicht bis zum Glühen. Es wurde in einer Reihe Kohlen und minderwertiger Brennstoffe der Aschengehalt u. die CO_2 bestimmt (vgl. Tabelle im Original); aus den Beststt. folgt, daß CO_2 und Asche keineswegs in einem bestimmten Verhältnis stehen; aus der Ber. des *Heizwertes* folgt ferner, daß durch Nichtbeachtung der kohlensauren Erden bedeutende Fehler entstehen können. Be-

handelt man die Asche mit NH_4-Carbonat nach 3., so besteht die anzubringend Korrektur darin, daß vom gefundenen C das der CO_2 entsprechende Gewicht subtrahiert u. das gleiche Gewicht dem O addiert wird. Wird vor der Ber. alle CC aus der Asche ausgetrieben, so ist vom C = $^3/_{11}$ und vom O = $^8/_{11}$ der CO_2 z subtrahieren. Von der Best. der an Alkalien gebundenen CO_2, welche in der i Verbrennungsrohre ausgeglühten Asche zurückbleibt, kann man dagegen bei Stei kohle absehen. Über die *Best. von CO_2* in diesen Substanzen u. über den benutzte *Apparat* vgl. im Original. (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 492—94. 7/12. [19/10.] 191 Cöln-Ehrenfeld.) SCHÖNFELD.

L. E. Levi und **A. C. Orthmann**, *Das Ausziehen des Fettes aus Leder.* V verwenden dazu nicht Soxhletapparate, die teuer und zerbrechlich sind, und dere Beaufsichtigung während des Ausziehens Zeit und Mühe beansprucht. Es werde 10 g des fein zerkleinerten Leders in einer 250 ccm-Flasche mit 200 ccm PAe. 2 bis 72 Stdn. unter häufigem Schütteln behandelt und dann in 100 ccm Lsg. di Menge des Fettes bestimmt. Vergleichsverss. zwischen diesem und dem SOXHLE schen Verf. ergaben Übereinstimmung der Werte. Doppelbestst. mit fettreiche Leder mit dem SOXHLETschen App. zeigten Unterschiede bis zu 1%, die abe nicht auf das Verf., sondern auf die ungleichmäßige Verteilung des Fettes im Lede zurückzuführen sind. (Journ. of Am. Leather Chemists Assoc. **1915**. Sept. 191 Collegium **1915**. 433—35. 4/12. [Juli] 1915. Milwaukee, Wisconsin. Laboratorien de PFISTER & VOGEL Leather Co.) RÜHLE.

Technische Chemie.

L. H. Borgström, *Der heutige Standpunkt der Frage nach der Kaligewinnun aus Silicaten.* Eine übersichtliche Darst. der Verss., den Kaligehalt von Silicate technisch zu verwerten. Es werden 3 Gruppen unterschieden: A) Aufschluß de Silicate auf nassem Wege oder mittels Wasserdampf. Unter diesen Methode scheint die Behandlung von Feldspat mit gebranntem Kalk u. W. unter Druck a meisten Erfolg zu versprechen. — B) Aufschluß der Kalisilicate durch Schmelz prozesse. Die Methoden zielen teils auf die Herst. von Kaliumhydroxyd u. Kalium carbonat (Schmelzen von Kalifeldspat mit Kalk), teils arbeiten sie auf Kaliumchlori hin (Schmelzen von Feldspat mit Kalk, $CaCl_2$ und NaCl), teils aber bezwecken si auch die Darst. von Kaliumsulfat (Schmelzen von Feldspat mit Na_2SO_4 oder Baryt Nachgewiesen ist die technische Möglichkeit, den Kaligehalt des Feldspates i Chlorid überzuführen, die Rentabilität ist aber noch zweifelhaft. — C) Gewinnun des Kaligehaltes durch Destillationsprozesse. Nach Angaben wird der Kaligeha von Silicatgesteinen bei 1400—1450° verflüchtigt, man will nun diesen Kaligeha durch Destillationsprozesse gewinnen, den nichtflüchtigen Gesteinsanteil durc Kalkzusatz zu Zement brennen. Die Schwierigkeit liegt offenbar in dem Aufsammel des Kaligehaltes aus den Rauchgasen, ist diese möglich, dann ist das Verf. aus sichtsreich. — Zum Schluß werden Methoden erwähnt, nach denen der Kaligeha durch Schmelzprozesse in eine als Düngemittel geeignete Schlacke gebracht werde soll. (Tidskriften Teknikern, Meddelanden från finska kemistsamfundet **23**; N Jahrb. f. Mineral. **1915**. II. 302. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

Reinhold Rieke und **Walter Steger**, *Die Abhängigkeit des Wärmeaus dehnungskoeffizienten von Hartporzellan von der Brenntemperatur.* Das Auftrete von Glasurrissen bei zu schwach gebranntem Porzellan u. das Verschwinden der selben bei nochmaligem Brennen kann nicht auf die Änderung des Ausdehnungs

oeffizienten des Scherbens zurückgeführt werden. (Sprechsaal **48**. 297. 26/8. 1915. Chem.-techn. Versuchsanstalt. Kgl. Porzellan-Manufaktur. Charlottenburg.) SCHÖNF.

A. Sartori, *Beitrag zur Angreifbarkeit von Beton durch Sulfate.* An einem Eisenbetonbauwerk, welches mit in Tröge gepflanztem Wein berankt war, zeigten sich Zerstörungserscheinungen. Die Betonmasse wurde an zahlreichen unter den Trögen befindlichen Stellen bröckelig. An den Unterseiten der Tröge traten tropfsteinähnliche oder zapfenartige, hohle Gebilde auf. Die Zäpfchen enthielten 16,596, die zerstörte Betonmasse 6,23, die unversehrte Betonmasse 0,4% SO_3. (Näheres über die Zus. der Massen s. im Original). Diese relativ großen Sulfatmengen entstammten dem Hausmüll der Tröge. Die Zerstörung ist in der Weise vor sich gegangen, daß das Regenwasser die Sulfate der Hausmüllschicht ausgelaugt hat. Die Sulfatlsg. sickerte durch undichte Stellen der Tröge hindurch, setzte sich mit dem Kalk des Zements um und verwandelte diesen in einen Brei. An den Stellen, an welchen die Fl. durch die Betonmasse hindurchtrat, fand wohl eine starke Wasserverdunstung statt, und es schied sich $CaSO_4$ mit aus dem Zement gel. CaO und MgO aus, die in unl. Carbonate, in der Zäpfchenform, umgewandelt wurden. (Chem.-Ztg. **39**. 957. 15/12. 1915. Chem. Untersuchungsamt. Breslau.) SCHÖNFELD.

Joh. Driesen, *Nachweis der α-β-Umwandlung der reinen Kohlenstoffstähle mittels der thermischen Ausdehnung.* (Vgl. Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ **11**. 129; C. **1914**. I. 1859.) Die Umwandlung des α-Eisens in β-Eisen entspricht einem deutlichen Maximum in der Kurve des Quotienten aus Längendifferenz und Temperaturdifferenz $\frac{L_2 - L_1}{t_2 - t_1}$ als Funktion der Temp. Dieses Maximum liegt zwischen 765 und 775° und entspricht der für die α-β-Umwandlung von BURGESS und CROWE nach der pyrometrischen Methode gefundenen Temp. 768 $\pm$ 0,5°. Durch Ausdehnungsmessungen läßt sich die α-β-Umwandlung bei reinem Eisen von 0 bis 0,4% C nachweisen. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ **13**. 27—31. November 1915. Völklingen-Saar.) GROSCHUFF.

Sosale Garalapury Sastry, *Das katalytische Bleichen von Palmöl.* Ein neuemes Verf. zum Bleichen von *Palmöl* besteht darin, daß man durch das auf 80 bis 90° erhitzte Öl in Ggw. von Katalysatoren warme Luft leitet. Sauerstoff wirkt stärker als Luft; als Katalysatoren wurden Oxyde und Salze von Mn, Co, Ni, Fe und Pb angewendet. Die erforderliche Zeit ist grob umgekehrt proportional der Menge des Katalysators. Bei der Rk. werden die Lipochrome durch den überragenen O zu farblosen Stoffen oxydiert. Das gebleichte Öl hat noch den eigentümlichen Geruch des Palmöls; es verfärbt sich nicht wieder und liefert farblose Seifen. Als Katalysator ist besonders Kobaltborat zu empfehlen. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1828—31. Dez. [22/11.] 1915. London. Univ. College.) FRANZ.

C. H. Keutgen, *Das Bleichen und Raffinieren dunkler Fette und Öle.* Vf. beschreibt die Bleichmethoden, welche sich bei Knochenfetten, Abfall-, Kadaver- und Leimsiedereifetten, Sulfuröl u. Maisöl bewährt haben. (Seifenfabrikant **35**. 893—94. 9/11. 909—12. 10/11. 1915.) SCHÖNFELD.

O. Rosauer, *Über Knochenfett und seine Vorbereitung zur Verarbeitung für die Zwecke der Seifenfabrikation.* Angaben über die Reinigung und Spaltung des Knochenfettes zwecks Gewinnung von für die Seifenfabrikation geeigneten Fettsäuren. (Seifenfabrikant **35**. 815—16. 29/9. 829—30. 6/10. 1915.) SCHÖNFELD.

Walther Schrauth, *Die Bedeutung der Varrentrappschen Reaktion für di Fett- und Seifenindustrie.* Die Umwandlung ungesättigter Fette u. Fettsäuren i gesättigte könnte man, abgesehen von den Härtungsverff., mit Hilfe der VARREN TRAPPschen Rk., d. h. durch Schmelzen mit überschüssigen Ätzalkalien, durch führen. Bei dieser Rk. tritt im Sinne der Formel:

$$C_{17}H_{33}COOH + 2KOH = C_{15}H_{31}COOK + CH_3COOK + H_2$$

eine Abspaltung von 2 C-Atomen in Form von Essigsäure unter B. einer gesättigten um 2 C-Atome ärmeren Fettsäure ein. Der bei der Rk. gebildete H könnte direk für die Hydrogenisation weiterverwandt werden. Bei einer Kupplung beider Verfl würde sich Ölsäure je zur Hälfte in Palmitin- und Stearinsäure überführen lassen Die Rk. ist nicht auf Ölsäure beschränkt; jede ungesättigte Fettsäure kann in ein gesättigte mit geringerer C-Atomzahl übergeführt werden, u. zwar derart, daß fü jede Doppelbindung 1 Mol. Essigsäure abgespalten wird. — Der Trangeruch ver schwindet beim Abbau der Clupanodonsäure in der Alkalischmelze. Beim Behan deln von *Tranen* mit Ätzkali erhält man eine hell gefärbte *Seife*, und bei ent sprechender Weiterbehandlung kann man ein Prod. erhalten, daß eine gewiss Ähnlichkeit mit Cocosseife aufweist. Die aus der Seife gewonnenen Fettsäure sind noch mißfarbig. Sie lassen sich aber durch Dest. in ein weißes Prod. von F. 35—40° überführen. Der Schmelzprozeß läßt sich am besten in einem Auto klaven durchführen. Die Tranfettsäure wird mit Ätznatron, gel. in der gleiche Menge W., zunächst auf 200°, darauf einige Stunden auf 260° erhitzt bei einen Druck von ca. 10 Atm. Durch die Wiederaufnahme der VARRENTRAPPschen Rk ließe sich vielleicht eine Ersparnis an Palmkern- u. Cocosöl erzielen. (Seifenfabri kant **35**. 877—79. 27/10. 1915. Berlin-Halensee.) SCHÖNFELD.

P. Rohland, *Der Talk in der Seifenfabrikation.* Vf. bespricht die Verwend barkeit von *Talk* bei der Herst. von *Seifen* und Seifenpulvern. Es wird ferne darauf hingewiesen, daß auch die kolloidalen Stoffe der *Sulfitcelluloseablauge* be der Seifenfabrikation verwendet werden könnten. (Seifenfabrikant **35**. 997—99 15/12. 1915. Stuttgart.) SCHÖNFELD.

A. Beil, *Kann beim Färben von Helindonfarbstoffen eine Schädigung der Woll faser durch Natronlauge eintreten?* Auf Grund der analytischen Unters. ist ein Schädigung der Wollfaser beim Arbeiten mit Helindonfarbstoffen nicht zu erwarten (Färber-Ztg. **26**. 269—72. 15/10. 1915. Höchst a. M.) SCHÖNFELD.

M. Freiberger, *Einiges über die Rolle der Fette in den Reinigungsprozesse der rohen Baumwolle.* Rohbaumwollgewebe enthält Fettsäuren, Neutralfette, wachs artige Verbb., Aldehyde, Ketone, polymerisierte Verbb. u. Mineralöl. Eine Anzah Rohgewebe wurde auf ihren Fettgehalt untersucht. Die Ergebnisse wechselten je nach Qualität und Abstammung in weiten Grenzen. In der bei der Bleichere üblichen Vorentschlichtung mittels S. werden die Fette größtenteils gespalten. In Bäuchlaugen, die aus verschiedenen Bleichereien stammten, wurden beträchtliche Unterschiede in der qualitativen und quantitativen Beschaffenheit der Fettsäure festgestellt. Die dem Bäuchen folgenden Chlorier- u. Säureoperationen verändern die Fettreste am Stoff. Der Grund liegt u. a. auch in der oxydativen Einw. des Chlorierungsprozesses. Fette, die durch Extraktion aus rohen und gebäuchten Waren usw. gewonnen wurden, behandelte Vf. mit Hypochlorit. Die FF. erhöhten sich durch die Chlorierbehandlung bis auf 20°. Die Veränderungen der Fette spielen ferner eine besondere Rolle bei der Rauhbleicherei. (Färber-Ztg. **26**. 285—88 1/11. 1915.) SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 12p. Nr. 290262 vom 26/2. 1914. [12/2. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 284998; früheres Zus.-Pat. 284999; C. **1915**. II. 295.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur rstellung einer in Wasser leicht löslichen Silberglykocholatverbindung.* Man kann s therapeutisch wirksame *Silberglykocholat* auch dadurch in löslicher Form erlten, daß man an Stelle vom Ammoniak *Hexamethylentetraminlsg.* auf glykocholures Silber einwirken läßt und erforderlichenfalls, etwa durch Eindampfen bei ederer Temp. ein festes Prod. gewinnt. Das Hexamethylentetramin-Silberglykolat ist ll. in W., l. in A., unl. in Ä.

Kl. 18b. Nr. 290309 vom 30/3. 1913. [17/2. 1916].

Heinrich König, Düsseldorf, *Verfahren zum Desoxydieren von Flußeisen, Stahl er Kupfer durch Behandlung im flüssigen Zustande mit Gleichstrom*, dadurch gennzeichnet, daß im Konverter, Martin- oder Elektroofen überoxydiertes *Eisen* er *Kupfer* der Wrkg. von Gleichstrom in der Weise ausgesetzt wird, daß die s Kohle bestehende Anode unmittelbar in das zu desoxydierende Metall taucht, ihrend die ebenfalls mit dem Metallbade in Berührung stehende Kathode aus iem dem Eisen oder Kupferbad gegenüber indifferenten Stoffe besteht.

Kl. 40a. Nr. 290296 vom 28/6. 1914. [17/2. 1916].
(Die Priorität der holländ. Anm. vom 7/10. 1913 ist beansprucht.)
(Zus.-Pat. zu Nr. 289077; C. **1916**. I. 200.)

Jan Rueb, Haag, Holland, *Verbesserung des Verfahrens zur Gewinnung von nn oder Zinnverbindungen aus pyritischen oder anderen Zinnerzen, Konzentraten, nnabfällen, Schlacken und dergl. durch Schmelzen mit schwefelhaltigen Zuschlägen*, durch gekennzeichnet, daß die erwähnten Stoffe unter Hinzufügung von Kalk er Kalkverbb. auf Zinneisenstein verschmolzen werden. Durch Hinzufügung von alk zu der Charge in einer Quantität von ungefähr 17%, wobei man dafür sorgen aß, daß der Gehalt der Charge an Pyriten nicht unter 30% sinkt, kann eine sbeute von 92,5% in einer Schmelze erreicht werden. Hierbei wird der Zinnhalt der Schlacke auf 0,4% verringert, während die Verflüchtigung des Zinns im Erzschmelzen so gut wie ganz beseitigt wird.

Kl. 53d. Nr. 290304 vom 26/4. 1913. [19/2. 1916].

Heinrich Buer, Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Sojabohnenkaffee.* werden die gereinigten ganzen *Sojabohnen* zwecks Entfernung der unangenehm hmeckenden und riechenden Alkaloide zunächst mit schwach salzsaurem, h. W. d dann wiederholt mit h., frischem W. erschöpfend ausgelaugt, hiernach die ark gequollenen Bohnen mit einer 20—25%ig. Zuckerlsg. in der Wärme (etwa Stdn. bei 90°) behandelt und schließlich nach Ablassen der Zuckerlsg. die Sojahnen in der üblichen Weise geröstet.

Kl. 80b. Nr. 290386 vom 30/8. 1914. [19/2. 1916].
(Die Priorität der luxemburgischen Anm. vom 15/5. 1914. ist beansprucht.)

Carl Heinrich Schol, Allendorf, Dillkreis, *Verfahren, flüssige Schlacke stark rös erstarren zu lassen.* Zur möglichst gleichmäßigen Umwandlung der ganzen hlackenmenge in poröse und voluminöse Schlackenklümpchen wird die Abhreckung der Schlacke unter B. einer glasigen Kruste dadurch verhindert, daß

entweder die Schlacke durch eine unmittelbar in der Nähe des Wasserspiege mündende Schlackenrinne in möglichst hoch erhitztes Granulierwasser eingeleit wird, oder daß man die Schlacke über eine schräge, siebartig durchlöcherte Fläc fließen läßt, durch deren Löcher von unten herauf Dampf emporsteigt, der d Schlacke von unten herauf durchdringt und zu einer großstückigen, porösen Mas aufbläht.

Bibliographie.

Anschütz, R., Die Bedeutung der Chemie für den Weltkrieg. Bonn 1915. 48 SS. Mark 2.

Born, M., Dynamik der Krystallgitter. Leipzig 1915. gr. 8. IX u. 122 SS. m 1 farbigen Tafel u. 2 Figuren. Mark 7.

Chemie der Erde. Beiträge zur chemischen Mineralogie, Petrographie und Ge logie. Herausgegeben von **G. Linck**. Band I. Heft 2 u. 3. Jena. 191 gr. 8. SS. 101—349 mit 1 Tafel u. 39 Figuren.

Preis des vollständigen Bandes (etwa 40 Bogen) Mark 20.

Clennell, J. E., Cyanide Handbook. 2. edition, enlarged. New York 1915. XII and 601 pg. with figures. cloth. Mark 25.

Coupin, H., Lectures scientifiques sur la Chimie. Partie II. Paris 1915. 12. a figures. Mark 2,50.

Partie I. 1913. 380 pg. av. figures. Mark 2,50.

Dölter, C., Die Farben der Mineralien, insbesondere der Edelsteine. Braunschwei 1915. 8. IV u. 96 SS. mit 2 Figuren. Mark 3.

Einstein, A., Zur allgemeinen Relativitätstheorie; mit Nachtrag. Berlin 191 gr. 8. 24 SS. Mark 0,50.

Elster und Geitel-Festschrift. — Arbeiten aus den Gebieten der Physik, Math matik, Chemie. Festschrift, J. Elster u. H. Geitel zum 60. Geburtstage g widmet von Freunden und Schülern. Braunschweig 1915. Lex. 8. XI un 722 SS. u. 149 Figuren. Mark 24.

Gottlob, K., Technologie der Kautschukwaren. Braunschweig 1915. (Aus ENGLE Neuem Handbuch der chemischen Technologie.) gr. 8. XII u. 256 SS. m 92 Figuren. Mark 10.

Sieber, R., Harz der Nadelhölzer und die Entharzung von Zellstoffen. (Schrift des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker. Band 9.) Berlin 1915. gr. VII u. 109 SS. Leinenband. Mark 5.

Strecker, W., Chemische Übungen für Mediziner. 2. Auflage. Heidelberg 191 8. IV u. 140 SS. Gebunden. Mark 2,80.

Thoms, H., Mylius, E., Gilg, E., und Jordan, K. F., Schule der Pharmazi (5 Bände.) Bd. IV: Botanischer Teil von GILG. 5. Auflage. Berlin 1915. gr. XII u. 445 SS. mit 559 Figuren. Leinenband. Mark 8.

Band I (Praktischer Teil). 4. Aufl. 1910 mit 137 Figuren. Mark 4. - Bd. II (Chemischer Teil). 5. Aufl. 1912. mit 105 Figuren. Mark 10. — Bd. I (Physikalischer Teil). 4. Aufl. 1912 mit 153 Figuren. Mark 5. — Bd. (Warenkunde). 4. Aufl. 1901. mit 289 Figuren. Mark 8.

Volckmann, K. T., Chemische Technologie des Leuchtgases. Leipzig 1915. gr. VIII u. 220 SS. mit 1 Tafel u. Figuren. Mark 10.

Schluß der Redaktion: den 21. Februar 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 11.** **15. März.**

Apparate.

E. Emmet Reid, *Ein Apparat zum Studium von Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten.* Vf. beschreibt einen App. zur Einw. von Gasen u. Fll., dessen Konstruktion aus der Fig. 4 ersichtlich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2112 bis 2114. Sept. [17/6.] 1915. Baltimore Md. JOHNS HOPKINS Univ.) STEINHORST.

A. W. Schorger und **R. Sayre**, *Isopren aus β-Pinen.* Die Vff. beschreiben eine Modifikation der HARRIESschen Isoprenlampe, deren Einrichtung sich zwangslos aus Fig. 5 ergibt. Vergleichende Isoprendarstst. aus Terpentinöl und β-Pinen (Kp. 163—166°) ergaben bei beiden Ausgangsmaterialien eine durchschnittliche Ausbeute von rund 10%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 924—26. November. [31/8.*] 1915. Madison. Wisconsin. Lab. f. forstl. Prodd.) GRIMME.

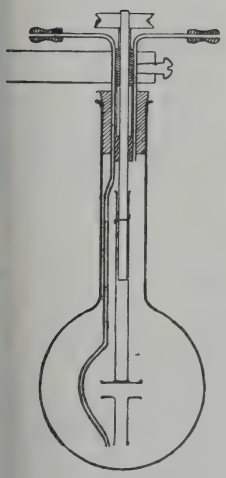


Fig. 4.

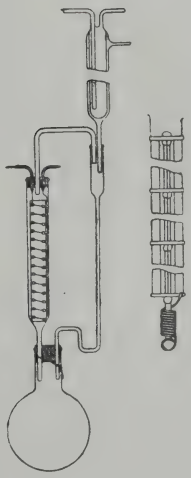


Fig. 5.

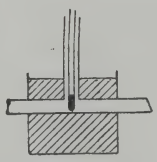


Fig. 6.

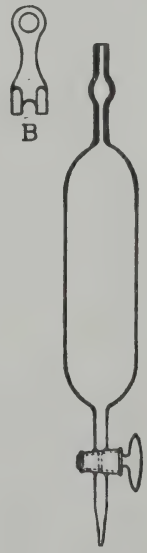


Fig. 7.

C. J. van Ledden Hulsebosch, *Das Justieren von alten Platinmilligrammgewichten.* Man verdampft so viel Goldchloridlsg. auf dem Platingewicht, daß das daraus abgeschiedene Goldgewicht mehr beträgt als der Fehlbetrag des Platingewichts. Man zers. dann das Goldchlorid auf einem kleinen Flämmchen u. gibt eine Spur Borax hinzu. Bei starkem Erhitzen auf der Gebläseflamme bildet sich

auf dem Gewicht eine feine Vergoldung. Nach Entfernen des Borax mit sd. W wird das Gewicht auf einem Carborundumstein soweit wie nötig abgeschliffen (Pharmaceutisch Weekblad **52**. 1679—80. 20/11. 1915. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

P. Rassfeld, *Apparat zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Temperaturen oberhalb 270°*. Vf. benutzt zu dem angegebenen Zweck an Stelle des sonst vor geschlagenen Metallblocks ein Metallbad, z. B. Zinn, das sich in einem würfel oder tiegelartigen Gefäß (Fig. 6) befindet. In dem Metallbad liegt, die Gefäß wandungen auf zwei Seiten durchbohrend, ein Rohr, dessen senkrecht stehende Teil zur Aufnahme des Thermometers mit dem Capillarröhrchen mit Substanz dient und dessen wagerecht liegendes Rohr gegen ein Fenster oder eine Lichtquelle ge richtet wird. Die Substanz im Röhrchen erscheint vor dem Schmelzen dunkel; im Augenblick des Schmelzens hellt sie sich auf. Der App. hat den Vorteil, daß er sich rasch anheizen läßt, und daß er nicht so leicht Temperaturschwankungen aus gesetzt ist, wie der Kupferblock. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **92**. 467—68. 22/12. 1915. POSNER.

Frank Hall, *Eine verbesserte Wägepipette*. Es wird eine *Pipette* beschrieben die etwas anders konstruiert als die von MERTES (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 236; C. **1915**. I. 1353), und deren Konstruktion aus der Fig. 7 ersichtlich ist Die Pipette wird bei Wägungen in *B* aufgehängt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2062—63. Sept. 1915. Boston, Massachusets. Inst. Technol.) STEINHORST.

C. Neuberg, *Ein einfacher Polarisationsapparat für Mikro- und Makrobestimmungen bei weißem Licht*. Der App. ist, den Bedürfnissen der physiologisch-chemischen Praxis entsprechend, auf Traubenzucker geeicht; er besitzt einen am Polarisator eingebauten Schieber, der die Größe der Polarisatorblende auf 1, 2, 4 oder 5 mm zu bringen erlaubt. Dadurch können die kleinsten Mengen von Zuckerlsgg. — in entsprechend enge Röhren gefüllt — auf ihre Drehung geprüft werden. Die Ablesung ist auf 0,05% gebracht worden; der Meßbereich geht von —8 bis +10% Traubenzucker. Es können mit dem App. mit 0,1—0,2 ccm Harn praktisch vollkommen genaue Zuckerbestst. ausgeführt werden; ebenso können auch Aminosäuren, Oxysäuren u. a. damit optisch geprüft werden. Der App. wird von FR. SCHMIDT u. HAENSCH in Berlin gebaut; Preis ohne Röhren und Lampe 395 Mark. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1916**. 8—9. Januar. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Stefano Pagliani, *Betrachtungen über das Gesetz von Dulong und Petit*. Vf. zeigt in vorliegender Arbeit, daß die Werte der Temp., bei der ein Element von dem DULONG-PETITschen Gesetz abzuweichen beginnt, für die verschiedenen Elemente mit dem Ansteigen der Atomkoeffizienten abnehmen, und daß im allgemeinen die Werte der Temp., bei der die Elemente die gleiche Atomwärme zeigen, ebenfalls mit dem Ansteigen derselben Koeffizienten abnehmen. Schließlich neigen bei tiefen Tempp., d. h. für niedrige Werte der spezifischen Wärme, die Werte der Atomwärme der verschiedenen Elemente bei gleicher Temp. dazu, mit dem An steigen der Atomkoeffizienten zuzunehmen, d. h. mit dem Steigen der Anzahl der negativen Elektronen; das ist jedoch nicht mehr der Fall bei anderen Tempp., z. B. in der Nähe derjenigen Temp., bei der sich das Gesetz von DULONG und PETIT als richtig erweist. Vielmehr ändert sich die Atomwärme innerhalb enger Grenzen, zwischen 0 und 9, und erreicht für das Blei mit dem hohen Atomkoeffi-

ienten 207 nur den Maximalwert 7,4, während sie für das Lithium mit dem Atom-
:oeffizienten 7 kaum den Wert 7 erreicht. Diese Tatsachen bestätigen die aus
lem Dispersionsgesetz abgeleitete Folgerung, daß die freien Elektronen nicht zur
pezifischen Wärme beitragen. Aus diesen und den früheren Ergebnissen zeigt
ich immer deutlicher der Einfluß, den die relative Größe der Masse ihrer Atome
uf die physikalischen Eigenschaften der Körper ausübt, und die Wichtigkeit der
ENDELEJEFFschen Vorstellung von der Analogie der Elemente. (Gazz. chim. ital.
5. II. 317—27. 8/10. [20/7.] 1915. Palermo. Scuola di Applicaione per gl'Ingegneri.)
POSNER.

O. Lehmann, *Die Struktur schleimigkrystallinischer Flüssigkeiten.* Die schleimig-
rystallinischen Fll. bestehen sowohl im Ruhezustande wie während der Strömung
us Ketten von Molekülen, die so aneinander gereiht sind, daß sie sich wie optisch
inachsige, gerade Fäden verhalten, die Punkte zweier Unstetigkeitslinien der
truktur (die auch Ränder von Zwillingsflächen sein können), z. B. von Basisrand
nd Achse eines Kreiskegels (oder eines ganzen oder halben Doppelkegels) oder
weier verschlungener Ellipsen oder zweier sich nicht schneidender, zueinander
enkrechter Gerade verbinden. Die Wrkg. der molekularen Richtkraft, falls Fließen
eränderung der Lage der Fäden bedingt, ist momentan. Das optische Verhalten
rgibt sich ungezwungen aus der Existenz dieser Molekülstrahlen. Die mechanische
)eutung erfordert die Annahme, die Moleküle seien schalenartige (hemimorphe)
lättchen (astatische Magnetsysteme) die leicht aneinander längs ihrer Fläche
leiten, aber infolge der molekularen Richtkraft einschnappen, wenn hohle und
habene Seite zusammentreffen, so daß gerade Säulen solcher Blättchen entstehen
önnen (Molekülstrahlen). In homogenen, halbisotropen Schichten sind diese sämt-
ch parallel und gleichsinnig gerichtet. (Ann. der Physik [4] **48**. 725—69. 7/12.
Ende August.] 1915. Karlsruhe.) BYK.

Edgar Meyer und **Walther Gerlach**, *Über das Elementarquantum der Elek-
izität und den photoelektrischen Effekt. (Antwort auf die gleichnamige Abhandlung
m Herrn Konstantinowsky.)* (Vgl. KONSTANTINOWSKY, Ann. der Physik [4] **48**
7; C. **1915**. II. 1169.) Die Vff. können in keinem Falle die Kritik von KONSTAN-
INOWSKY an ihren photoelektrischen Verss. anerkennen. (Ann. der Physik [4]
3. 718—24. 30/11. [13/10.] 1915. Tübingen u. Festung Ulm.) BYK.

M. v. Laue, *Die Wanderung von Unstetigkeiten in elektrolytischen Lösungen.*
ei dem Vers., die KOHLRAUSCH-WEBERsche Theorie der Wanderung von Un-
etigkeiten in Elektrolyten von den vollständig dissoziierten Lsgg. auf konzen-
ertere Lsgg. mit unvollständiger Dissoziation zu übertragen, ergibt sich theore-
sch unter der Annahme, daß die Beweglichkeiten der Ionen nicht von der Kon-
ntration abhängen, daß lediglich in der Formel für die Wanderungsgeschwindig-
it die Ionenkonzentration durch die Gesamtkonzentration des Elektrolyten zu
setzen ist. Auch bei Veränderung der Beweglichkeiten mit der Konzentration
nn man aus der Wanderung von scharfen Grenzen auf die Überführungszahlen
hließen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 329—41. 30/12. [5/10.] 1915. Frankfurt a. M.
st. f. theor. Physik d. Univ.) GROSCHUFF.

Gustav Schweickert, *Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und des Verhält-
sses der spezifischen Wärmen der Gase nach der Methode der Kundtschen Staub-
uren.* Vf. mißt mit Hilfe einer besonders intensiven Schallquelle die Schall-
schwindigkeit in möglichst weiten Röhren in Gasen, um daraus empirisch das
r Abhängigkeit vom Röhrendurchmesser und durch Extrapolation auf den freien,
begrenzten Raum die Schallgeschwindigkeit in diesem für mehrere Gase zu

finden. Es ergab sich jedoch, daß bei so weiten Röhren u. so hohen Tönen, wi sie bei den Untersss. des Vfs. benutzt wurden, ein Einfluß der Röhrenweite au die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles nicht mehr besteht, u. sich infolge dessen eine theoretische Reduktion erübrigt. Die untersuchten Gase waren: *Luft* N_2, O_2, HCl, CO_2, N_2O, SO_2, NH_3, C_2H_4, C_2H_2, CO, H_2. Vf. diskutiert ein gehend die Geschwindigkeiten, nach denen sich die Staubfiguren, bezw. Staub rippen in den Röhren bei stehenden Wellen bilden. Der Wert der Schall geschwindigkeit für Luft ist wegen des vorhandenen W.-Dampfes zu korrigieren da diesem ein anderes Verhältnis der spezifischen Wärmen zukommt. Vf. be rechnet die zu diesen Beststt. der Schallgeschwindigkeit gehörigen Verhältnisse de spezifischen Wärmen. (Ann. der Physik [4] **48**. 593—667. 30/11. [9/10.] 1915. Bonn Physik. Inst. d. Univ.) Byk.

E. Rüchardt, *Über Phosphorescenzerregung durch Kanalstrahlen.* (Vgl. Baer wald, Ann. der Physik [4] **39**. 849; C. **1913**. I. 372.) Da die Erdalkaliphosphor schnell unter der Wirkung der Kanalstrahlen ihre Phosphorescenzfähigkeit ver mindern, so hat Baerwald möglicherweise eine zu niedrige Phosphorescen gefunden. Um diesen Umstand aufzuklären, wiederholt Vf. die Verss. von Baer wald nach einer der seinigen ähnlichen Methode, aber unter Beobachtung alle Vorsichtsmaßregeln gegen derartige Fehlerquellen. Um größte Konstanz u. Rein heit des Gases zu garantieren, wurde die Durchströmungsmethode von W. Wie benutzt. Als phosphorescierende Substanz diente ein grüner SrBiNa-Phospho Nach Baerwald soll der Proportionalitätsfaktor zwischen auftreffender Kana strahlenenergie und erregter Phosphorescenzhelligkeit für geladene und neutral Kanalstrahlenteilchen verschieden sein. Vf. findet keinen derartigen Unterschie Das Resultat von Baerwald ist wahrscheinlich durch die rasche Ermüdung de Phosphors in dem durch die neutralen Teilchen hervorgerufenen Phosphorescen fleck zu erklären. Es wird genauer experimentell u. theoretisch die Abhängigke der Phosphorescenzhelligkeit erstens von der Teilchenzahl der erregenden Kana strahlen bei konstanter Energie der einzelnen Teilchen u. zweitens von der Energ der einzelnen Teilchen bei konstanter Teilchenzahl untersucht. Im ersteren Fal ergibt sich einfache Proportionalität; im zweiten zeigt sich, daß unterhalb ein bestimmten Grenzenergie der Kanalstrahlenteilchen auch bei beliebig großer au treffender Teilchenzahl keine Phosphorescenzerregung mehr stattfindet. Vf. ve sucht eine Deutung dieser Grenzenergie durch quantenhafte Emission des Pho phors. (Ann. der Physik [4] **48**. 838—76. 7/12. [11/10.] 1915. Würzburg. Physika Inst. d. Univ.) Byk.

F. Rinne, *Beiträge zur Kenntnis der Krystall-Röntgenogramme.* Für die Au nahmen wurde eine Transvertereinrichtung von Koch und Sterzel (Dresden), d Lilienfeldröhre und eine Gehlerfolie verwendet. Die Expositionszeit betrug b diesem Instrumentarium, dessen Einzelheiten im Original einzusehen sind, 25 b 30 Minuten. Zunächst wurden amorphe Körper untersucht. Der isotrope Gad linit von Ytterby verhielt sich wie ein amorpher Körper im Laueeffekt, doch i zu beachten, daß ein wirres Aggregat kleiner krystalliner Objekte im Röntgenlic wie amorphe Materie wirkt (geprüft an Staub von Anhydrit und Graphit). I Hohlzylinder erstarrte und im Konoskop das Bild entsprechend dem Basisschn eines optisch einachsigen Krystalls sehr schön zeigende Gelatine, ferner ein dur Zerrung stark doppeltbrechend gewordener Celluloidkeil mit sehr glatter Au löschung wiesen im Röntgenogramm lediglich den diffusen Primärstrahl amorph Körper auf, so daß eine krystalline Ausrichtung der Partikel nicht vorliegt. V Krystallen erhaltene Röntgenogramme werden auf 18 Tafeln abgebildet und na

em allgemeinen Aussehen, ihrer Symmetrie und nach abnormen Erscheinungen eschrieben. Zum Schluß wird das RÖNTGEN-LAUE-Diagramm als neue krystallographische Projektionsmethode (gnomonische Reflexprojektion) ausgewertet. (Ber. . Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **67**. 303—40. [19/7.* 1915.] Leipzig.) ETZOLD.

Adolph Heydweiller, *Neutralisationswärme und Quantentheorie.* Nach der)uantentheorie ist für Zimmertemp. und für Eigenschwingungen von Elektronen ie Energie E eines Systems von N linearen Oszillatoren (Molekülen) $E = Nh\nu$ Wirkungsquantum, ν Schwingungszahl des Valenzelektrons im Molekül). Bei hemischen Rkk. wechselt ein Elektron seinen ν-Wert, und die dieser Änderung ntsprechende Energie erscheint als Reaktionswärme. Zur Prüfung der Theorie enutzt Vf. die Neutralisationswärme der Basen und SS., d. h. die Reaktionswärme es Prozesses $\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = H_2O$. Aus der Neutralisationswärme berechnet sich ie Differenz von ν_m und ν_i (Eigenschwingungszahl des Valenzelektrons in der I_2O-Molekel, bezw. im $\overset{-}{O}H$-Ion) zu $\nu_m - \nu_i = 0{,}2895 \cdot 10^{15}$ sec^{-1}. Zur optischen uswertung dieser Differenz stützt sich Vf. auf DRUDES Elektronentheorie und nige besondere Annahmen über die Elektronenoptik der Elektrolyte. Er nimmt n: 1. Die Wassermolekel enthalte eine größere Anzahl von festen, gebundenen lektronen von großer und nahezu gleicher Schwingungszahl und ein loses, gendenes (halbfreies) Valenzelektron, durch das die Erscheinungen der Dispersion id der magneto-optischen Drehung hauptsächlich bedingt sind; 2. beim elektrotischen Zerfall ändert sich nur die Schwingungszahl des Valenzelektrons, die der rigen Elektronen bleibt ungeändert; 3. allen Elektronen kommt dasselbe normale erhältnis von Ladung zu M. ($e/m = 5{,}30 \cdot 10^{17}$ elektrostatische C.G.S.-Einheiten) wie den freien Elektronen der langsamen β- und Kathodenstrahlen. Experientell war zur Ausführung dieser Rechnung die Best. der D., Lichtbrechung und ektrischen Leitfähigkeit von Alkalihydroxydlsgg. erforderlich. Derartige Bestst. urden für *LiOH*, *NaOH*, *KOH*, *RbOH* ausgeführt. So erhielt Vf. optisch $\nu - \nu_i = 0{,}292 \cdot 10^{15}$ sec^{-1}, ein Wert, der von dem aus der Neutralisationswärme rechneten nur um 0,86% abweicht. (Ann. der Physik [4] **48**. 681—92. 30/11. 7/9.] 1915. Rostock. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Anorganische Chemie.

Joachim Sperber, *Verdrängung von „Säuren" durch Wasserstoffsuperoxyd.* Mitteilung.) (Vgl. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **51**. 166; C. **1913**. I. 90.) Auch HNO_3 und H_2SO_4 werden durch H_2O_2 aus ihren Salzen verdrängt. urden reine Kupferbleche in Perhydrollsgg. der Alkali- und Erdalkalinitrate und lfate eingelegt, so schieden sich nach kürzerer oder längerer Zeit unter O-Entw. aune Flocken des wasserärmeren Cuprihydrats ab, die unter W. in wasserreicheres, ünes Cuprihydrat übergingen. Der Vorgang vollzieht sich also in folgendem ne:

$Na_2SO_4 + H_2O_2 = Na_2O_2 + H_2SO_4$; $H_2SO_4 + Cu + H_2O_2 = CuSO_4 + 2H_2O$,
$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$; $CuSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2$.

Nach diesen Gleichungen scheint es, als ob die ursprünglichen Salze wieder rgestellt würden. In Wirklichkeit wird nach und nach ein Gleichgewicht sich stellen, in dem alle Phasen vertreten sind. In den verschiedenen Phasen geht Teil des H_2O_2 (Überwassersäure) unter O-Entw. in H_2O (Wassersäure) über.

Es wurde dann versucht, $Cu(OH)_2$ direkt aus seinem Sulfat oder Nitrat durch

H_2O_2 auszuscheiden. Wenn man zu einem Krystall oder einer gesättigten Lsg von Kupfernitrat H_2O_2 zusetzt, so findet keine Ausscheidung statt. Wenn man aber in Perhydrol gesättigte Kupfernitratlsg. vorsichtig eintropfen oder ein Kryställchen Kupfernitrat hineinfallen läßt, so tritt auf Grund der Massenwrkg. O-Entw und Braunfärbung, nach einiger Zeit Abscheidung von braunen Flocken ein. Bei Kupfersulfat erhält man mit H_2O_2 dagegen in jedem Falle eine Fällung.

Bei der Einw. von H_2O_2 (Perhydrol) auf grünes Kupferoxydhydrat wurde einmal sogar schwarzes, wasserfreies Oxyd erhalten, während in drei anderen Fällen gelbes Kupferperoxyd ausgeschieden wurde. — Die Rkk. verlaufen hier in dem gleichen Sinne, wie in den vorhergehenden Fällen:

$$Cu(NO_3)_2 + H_2O_2 = CuO_2 + 2HNO_3; \quad CuO_2 + 2H_2O = Cu(OH)_2 + H_2O_2.$$

Ein Unterschied besteht zwischen diesen und den vorhergehenden Rkk. Da bei der Einw. von Perhydrol und Cu auf die Nitrate und Sulfate anderer Metalle zuletzt gefällte braune Kupferoxydhydrat verschwindet nie, sondern geht nur unter Wasseraufnahme in grünes Oxydhydrat über. Dagegen löst sich das aus Kupfernitrat oder -sulfat und H_2O_2 gebildete braune Oxydhydrat nach kürzerer oder längerer Zeit in der freien S. wieder völlig auf. Das grüne und braune Kupferoxydhydrat sind sowohl als Hydrosol, als auch als Hydrogel existenzfähig.

Die Tatsache, daß das Perhydrol die anderen SS. aus ihren Salzen verdrängen kann, ist in der Konstitution der „Überwassersäure", HO·OH, und der damit zusammenhängenden großen Reaktionsfähigkeit dieser S. begründet. (Schweiz. Apoth. Ztg. **53**. 717—20. 23/12. [Okt.] 1915. Zürich.) DÜSTERBEHN.

Paul Gaubert, *Untersuchungen von Salmiakkrystallen und von während ihres Wachstums mit fremden Stoffen durchtränkten Salzkrystallen.* Nach früheren Untersuchungen des Vfs. sind fremde Stoffe den Krystallen entweder im krystallinen Zustande oder in demselben Zustande wie in einer Lsg. beigemengt. Im ersteren Falle will er von Misch-, im letzteren von durchtränkten Krystallen (cristaux imbibés) sprechen. Jetzt soll gezeigt werden, daß die fremde, in der Mutterlauge gelöste u. die Krystallflächen abändernde Substanz in denselben eintritt, und ob Mischkrystalle oder krystalline Lsgg. entstehen. Dabei stellt sich heraus, daß die anomalen Mischkrystalle im Sinne JOHNSENS (N. Jahrb. f. Mineral. **1903**. II. 93; C. **1904**. I. 74) häufige Erscheinungen sind. Die meisten die Gestalt des Salmiaks und Brom-ammoniums ändernden Substanzen sind Metallchlorüre und -bromüre, Ammoniaksalze und einige ihrer Derivate, also Körper, die mit dem, in welchem sie sich lösen, ein Radikal gemeinsam haben. Dasselbe gilt für die Chlornatriumkrystalle, welche gegen Metallchlorüre, Ammoniumsalze und Na-Salze empfindlich sind. D

	s	*R*		*s*	*R*
$FeCl_3$	91,8	10 auf 100	Formiat von NH_3	113	64
$NiCl_2$	62,6	5	Acetamid	97,5	50
$CdCl_2$	95,7	0,73	Carbamid	108	8
$CoCl_2$	52,5	2,2	Formamid	108	10
$MnCl_2$	77,2	2	Malonamid	12	20
$CuCl_2$	75,6	4	Biuret	1,4	0,6
$PbCl_2$	0,909	fast konz. Lsg.	Succinimid	23	25
Molybdat von NH_3	40	0,4	Glykokoll	23	30
Nitrat „ „	214	120	Harnsäure	0,006	konz. Lsg.
Sulfat „ „	75,4	80			(Oktaeder
Acetat „ „	75,4	50			

geringste Menge fremder Substanz, welche die Salmiakkrystalle umzuändern ve

nag, ist außerordentlich verschieden, wie die obige Tabelle zeigt. In derselben bedeutet s die Grammenge anhydrischer Substanz in 100 ccm Salmiaklsg. und R das Verhältnis zwischen der Menge Substanz, die man behufs Erzielung von Würfeln zur Salmiaklsg. fügen muß, zu der in letzterer enthaltenen Gewichtsmenge Salmiak, welche gleich Hundert gesetzt wird.

Man sieht, daß s und R vollständig unabhängig voneinander sind. Die fremde, einen Krystall durchtränkende Substanz ist in einigen Fällen allein bestimmt worden, es scheint, daß wie bei den Teerfarbstoffen eine sehr geringe Menge genügt. $^1/_{700}$ $FeCl_3$ und $^1/_{450}$ Murexid genügen zur Würfelbildung und ähnliche Mengen scheinen in allen Fällen auszureichen. Kommt es zu Ndd., so orientieren sich die Krystalle oft nach denen des Salmiaks. Die imbibierenden Substanzen ändern oft die optischen Eigenschaften eines Krystalls, z. B. die Metallchlorüre. Mit ihrer Menge steigt im allgemeinen die Doppelbrechung. Die starke Lichtabsorption bei den Chlorüre enthaltenden Krystallen ist nicht eine Folge des Polychroismus, sondern des sehr dünnschichtigen Baues (Pseudopolychroismus). Das Eisenperchlorür ruft schwachen Polychroismus hervor. Die Krystalle von Chlorammonium, Chlornatrium u. Bromammonium nehmen in Murexid eine schöne Farbe an. An Stich- und Druckstellen werden sie doppeltbrechend u. polychroitisch. Das Absorptionsmaximum entsteht nach der BABINETschen Regel. (Bull. Soc. franç. Minéral. **38**. 49—82. April-Mai 1915.) ETZOLD.

Erich Bannawitz, *Über die Wärmeleitung des Neons.* Die Wärmeleitung wurde nach dem Verfahren von SCHLEIERMACHER (Ann. der Physik [3] **36**. 346) durch Bestimmung der stationären Temperatur und der stationären Stromstärke in einem in Neon ausgespannten Nickeldraht bestimmt. Für den Abzug der Strahlung von der gesamten dem Drahte entzogenen Wärme wurde mit Hilfe einer TÖPLERschen Pumpe unter sorgfältiger Austreibung der adsorbierten Gase evakuiert. Der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitung von Neon ergab sich zu 0,00259, das Wärmeleitungsvermögen k selbst bei 0° zu 0,0001091 $\frac{g/cal}{sec/cm}$. Nach der Theorie soll der Ausdruck $f = \frac{k}{\eta\, c_v}$ (η Reibungskoeffizient, c_v spezifische Wärme bei konstantem Volumen) 2,5 sein. Er ergibt sich mit dem experimentell ermittelten Werte k des Vfs. und den bekannten Werten von η und c_v zu 2,501. (Ann. der Physik [4] **48**. 577—92. 30/11. [23/9.] 1915. Halle. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Robert M. Chapin, *Untersuchungen über Änderungen im Grade der Oxydation des Arsens in Arsentauchbädern.* Es sind Bäder, die angewendet werden, wenn es sich um die Ausrottung der Texasfieberzecke, die dieses Fieber von Tier zu Tier überträgt, handelt. Die für diese Bäder benutzte Lsg. wird gewöhnlich hergestellt, indem man weißen Arsenik des Handels (As_2O_3) mit einer Lsg. von NaOH oder Na_2CO_3 erhitzt; sie enthält also im wesentlichen arsenigsaures Na. Es war bald nach der allgemeinen Anwendung dieser Bäder beobachtet worden, daß das As in der Lsg. in die As_2O_5-Form überging (vgl. BRÜNNICH, Journ. of Agricultural Science **4**. 177 [1911]), und FULLER (Bureau of Animal Industry Circular **182**. 9/11. 1911) fand, daß dieser Wechsel im wesentlichen durch Mikroorganismen bedingt wurde. In einigen Bädern hatte im Gegenteil LAWS (Agricultural Journ. of Union of South Africa **5**. 915 [1913]) reduzierende Organismen gefunden, die As_2O_5 in As_2O_3 überführten.

Vf. hat untersucht, wie schnell solche Übergänge einer Form des As in die andere vor sich gehen, da solche Wechsel notwendigerweise die Wrkg. der Bäder sowohl auf die Zecken als auch auf das den Bädern unterworfene Rindvieh beein-

flussen müssen. Die Verss. sind während der Jahre 1913 u. 1914 im Großen durchgeführt worden. Zur Verfügung standen große Badeanlagen auf Viehhöfen, in denen täglich Hunderte von Stück Rindvieh durch die Bäder getrieben wurden, und solche Anlagen, die selten, mit größeren oder geringeren Unterbrechungen, benutzt wurden. Die Verss. u. die Unterss. im Laboratorium u. ihre Ergebnisse werden eingehend beschrieben. Zusammengefaßt hat sich ergeben, daß in allen Arsentauchbädern das V. sowohl oxydierender als auch reduzierender Organismen erwartet werden kann. Erstere wirken langsam, aber stetig, letztere zuzeiten sehr schnell, aber unstetig. Reduzierende Organismen haben eine wahrnehmbare Wrkg. nur in Bädern, die mit häufigen Unterbrechungen zum Baden größerer Mengen Rindvieh benutzt werden. Die gewöhlichen Bäder, die einmal in 14 Tagen benutzt werden, zeigen gewöhnlich nur ein langsames, stetiges Fortschreiten der Oxydation des As_2O_3, u. es ist durch in regelmäßigen Zwischenräumen wiederholte Unterss. (Dep. of Agriculture Bulletin **76**) festzustellen, ob die erforderliche Stärke des Bades erhalten geblieben ist. Formaldehyd (37%ige Lsg.) im Verhältnis 1 : 1500 scheint ein wirksames Mittel zur Hintanhaltung oder Verminderung der Oxydation zu sein. (U. S. Dep. of Agriculture Bulletin Nr. **259**. Bureau of Animal Industry. 13/7. 1915. Sep. v. Vf. 6/12. 1915. 12 SS.) RÜHLE.

F. V. Della-Croce, *Das Kohlenstoffmolekül.* Die D. einer gasförmigen Verb. ist niemals geringer oder weniger dicht, als diejenige der diese Verb. zusammensetzenden Gase, da ja das Volumen der Verb. niemals größer ist, als die Summe der Volumina der diese Verb. ausmachenden Gase; sie wird wiedergegeben durch die Zahl, welche man erhält, wenn man die Prodd. der D. eines jeden die Verb. zusammensetzenden Gases, multipliziert mit dem Volumen, unter welchem sie bei der Verb. beteiligt sind, addiert, und das Resultat durch 2 dividiert. In diesem Sinne berechnet Vf. aus der D. des CO und O die D. des C in Dampfform mit Hilfe der folgenden Gleichung: $\frac{x}{2} + \frac{1{,}10523}{2} = 0{,}9670$, zu 0,8287. Die mit Hilfe dieses Wertes berechneten D.D. des CO_2, CS_2, COS, $COCl_2$, CH_4 etc. ergaben die für die D.D. dieser Verbb. allgemein gültigen Zahlen.

Multipliziert man die obige D. des dampfförmigen C gemäß der AVOGADROschen Hypothese mit 28,818, so erhält man als Mol.-Gew. des dampfförmigen C die Zahl 23,85. — Bei Substanzen, deren Mol. aus 2 Atomen bestehen, ist das At.-Gew. bekanntlich gleich der D. des Dampfes bezogen auf H. Wendet man diese Methode auf den C an, so gelangt man zum At.-Gew. 0,82870/0,06947 = 11,92. Dieses Resultat ist eine neue Stütze für die Diatomizität des dampfförmigen Kohlenstoffs. (Moniteur scient. [5] **5**. I. 25—27. Febr. 1915.) DÜSTERBEHN.

A. Lacroix, *Die geschmolzene Kieselsäure als Mineral aufgefaßt (Lechatelierit)* Vf. weist darauf hin, daß geschmolzene Kieselsäure in der Natur nicht selten ist (Einschlüsse in vulkanischen Gesteinen, Fulgurite). Die letztere Bezeichnung etwa der geschmolzenen Kieselsäure als Mineralnamen zu geben, ist nicht angebracht, da Blitzröhren in allen möglichen Gesteinen entstehen (Graniten, Gneisen, Schiefern, Sanden) und so wie etwa die Laven recht verschiedene Dinge sind. Vf. schlägt für die geschmolzene, mit dem künstlichen Schmelzfluß vollständig übereinstimmende Kieselsäure den Namen *Lechatelierit* vor. Die künstliche Kieselsäure ist farblos, durchsichtig, isotrop, durch SS., abgesehen von HF, nicht, wohl aber durch Alkalien und Alkalicarbonate in Lsg. angreifbar. D. 2,204, Härte 5,5, $N_D = 1{,}458477$. Der natürliche Lechatelierit ist oft trübe oder milchig durch Gasblasen, welche die D. herabdrücken, wenn man nicht pulvert. (Bull. Soc. franç. Minéral. **38**. 182—86. April-Mai 1915.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über die reinen Kieselfulgurite der östlichen Sahara und über einige verkieselte Fulgurite der Pyrenäen.* Die untersuchten *Blitzröhren* wurden in Wüsten auf dem Rücken der Dünen gesammelt; sie fehlten dort an den Abhängen in den Mulden, ragten durch Wegblasen des Sandes etwas über die Oberfläche empor und wurden bis 1 m unter letztere verfolgt, ohne daß sich Verzweigungen zeigten. Die Wandungen werden von farblosem, bisweilen auch schwarzem Glas gebildet. An Dünnschliffen kann man verfolgen, wie außen die Sandkörner nur aneinanderhaften, weiterhin randlich geschmolzen sind, dann im Glas nur noch an den erhalten gebliebenen Konturen kenntlich sind, bis innen jede Struktur fehlt. Das Glas ist reich an Gasblasen und verhält sich ganz wie die künstlich geschmolzene Kieselsäure. Es ist also einfach brechend u. infolge der raschen Abkühlung frei von jeder Krystallbildung. Beim Lösen in HF bleiben 1—5% Rückstand (Tonerde, Eisen, Kalk, Alkalien). Es liegt also *Lechatelierit* vor (siehe vorstehendes Referat). Der Brechungsindex ist für Na-Licht 1,458. (Bull. Soc. franç. Minéral. **38**. 188—98. April-Mai 1915.) ETZOLD.

H. Baumhauer, *Über die verschiedenen Modifikationen des Carborundums und die Erscheinung der Polytypie.* Vf. führt seine Unterss. über die 3 Typen des Carborundums (Ztschr. f. Krystallogr. **50**. 33; C. **1912**. I. 477) weiter, welche alle darauf hinweisen auf das hexagonale Achsenverhältnis $a : c = 1 : 2{,}4532$ zu beziehen sind. Die Formenreihen für Typus I, II und III, sowie für die Verwachsungen I + II, I + III, II + III und I + II + III werden angeführt. Je 2 Typen haben gewisse Flächen gemeinsam, doch gibt es außer der Basis keine Fläche, welche an allen 3 Typen zugleich auftritt. Die beschriebenen Verwachsungen erfolgen regelmäßig mit parallelen Achsen. Jedem Typus entspricht ein besonderes Röntgeninterferenzbild (s. das folg. Ref.), demnach auch ein besonderer molekularer oder atomistischer Bau. Für die Feststellung der Krystallklasse kommen die Flächenetw., Flächenbeschaffenheit, das Verhalten beim Ätzen und das Röntgenogramm in Betracht. Soweit die derzeitigen Beobachtungen reichen, „ist man wohl berechtigt, die Typen I u. II der trigonal-hemiedrisch-hemimorphen (ditrigonal-pyramidalen), Typus III hingegen einstweilen noch der hexagonal-hemimorphen (dihexagonal-pyramidalen) Krystallklasse zuzuweisen. Es ist indes nicht ausgeschlossen, daß auch der letztere derselben Klasse wie Typus I und II angehört. Das Auftreten von 3 Modifikationen derselben Substanz bei gleichem Achsenverhältnis und gleicher Symmetrie neben im Röntgenbild hervortretender deutlicher Verschiedenheit des atomistischen Krystallbaues wäre dann um so merkwürdiger". (Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 249—59. 14/12. 1915. Freiburg i. S.) ETZOLD.

F. von Hauer und **P. Koller**, *Röntgenogramme von Carborundkrystallen.* Die im vorsteh. Ref. beschriebenen Krystalle wurden in der üblichen Weise teils im ganzen, teils zu Platten geschliffen, 2—4 Stdn. durchleuchtet und von den auf Lumièreplatten erhaltenen Bildern Pausen hergestellt. Dann wurden aus dem Röntgenogramm die Winkel der Netzebenen berechnet, wobei sich ergab, daß alle die erwartenden Winkel vorhanden sind. Auffallend ist, daß mehr gemeinsame Netzebenen auftreten, als krystallographisch beobachtet werden, insbesondere, daß die Netzebene $70^1/_2{}^0$ allen 3 Typen gemeinsam ist. Bestätigt wird durch die Röntgenogramme, daß die 3 Typen ebensoviele verschiedene Modifikationen des Carborundums sind. (Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 260—63. 14/12. 1915. Freiburg i. S.) ETZOLD.

A. Gille, *Die Koeffizienten der inneren Reibung bei Gemischen von Helium und Wasserstoff.* Die Reibungskoeffizienten für trockene Luft, He und H_2 wurden neut sichergestellt, bezw. verbessert. Die Reibungskoeffizienten für Mischungen

von He und H_2 wurden für die Tempp. 0°, 15° und 100° bestimmt. Die Änderun des Reibungskoeffizienten mit der Temp. kommt bei He-H_2-Mischungen durch di Formel von SUTHERLAND für das hier untersuchte Temperaturintervall von 0—10 richtig zum Ausdruck. Der Gültigkeitsbereich dieser Formel liegt aber bei tiefere Tempp., für mittlere Mischungen schon nahe bei 0°. Die Änderung des Reibungs koeffizienten mit dem Mischungsverhältnis kann durch die Formel von PULUJ de Richtung nach erkannt werden. Sie liefert aber nur Näherungswerte, doch s daß eine Regelmäßigkeit in den bisher untersuchten Fällen zutage tritt. Die fü das Verhalten des Reibungskoeffizienten von Gasmischungen charakteristisch Krümmung der dafür sich ergebenden Kurve kommt nach PULUJ stets zu star zum Ausdruck. Die Formel von THIESEN bewährt sich. (Ann. der Physik [4] **48** 799—837. 7/12. [13/10.] 1915.) BYK.

F. Mawrow und **J. Zonew**, *Über Chromihypophosphit.* Nach WURZ soll durc Umsetzen von $Cr_2(SO_4)_3$ mit Bariumhypophosphit und Verdampfen der Lsg. ein dunkelgrüne, amorphe Substanz von der Formel $2Cr(OH)\cdot(H_2PO_2)_4\cdot 3H_2O$ ode $Cr_2O(H_2PO_2)_4\cdot 4H_2O$ entstehen; doch stimmt seine Analyse schlecht auf diese Forme Nach Vf. bildet sich n. *Chromihypophosphit*, $Cr(H_2PO_2)_3\cdot 2H_2O$. (Ztschr. f. anorg Ch. **93**. 311—12. 11/11. [31/7.] 1915. Sophia, Bulg. Chem. Staatsinst.) GROSCHUFF

O. Lehmann, *Die Eisensalmiakmischkrystalle.* Vf. wehrt sich gegen irrig Auffassungen der von ihm gegebenen Erläuterung seiner Versuchsergebnisse un führt aus, daß die Erscheinungen bei der B. der Eisensalmiakkrystalle am beste mit der Annahme des Vorhandenseins, bezw. der Entstehung der in Frage kommen den Moleküle bereits in der Mischkrystalle liefernden Lsg. zu erklären sind; dan sind die Mischkrystalle aber nicht, wie VAN'T HOFF will, als feste Lsgg. anzu sprechen. Bezüglich des Ganges dieser theoretischen Erörterungen muß auf da Original verwiesen werden. (N. Jahrb. f. Mineral. **1915**. II. 109—32. Karlsruhe. ETZOLD.

Joseph Lang, *Über veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens.* Zie der Arbeit war es, festzustellen, ob und in welcher Weise die Wellenlängen i Bogenspektrum des Fe abhängig sind von den Veränderungen, die den in freie Luft brennenden Bogen betreffen können, also von der Stromstärke, der Spannung der Bogenlänge und von der Stelle des Bogens, der die zu untersuchende Strahlun entstammt. Der Einfluß der Stelle des Bogens ist ein ähnlicher wie der de Druckes, ohne daß aber wirklich entsprechende Druckdifferenzen zwischen de beiden Polen des Bogens bestehen. Obgleich im Ultraviolett die unter verschiedene Umständen erhaltenen Aufnahmen viel auffallendere Unterschiede aufweisen al im Gelbgrün, hält Vf. es doch im Ultraviolett für viel eher möglich, daß di Unterschiede nur auf Messungsfehlern beruhen. Für die Best. von Normale empfiehlt Vf., geringe Mengen Eisenfeilicht oder ein Stückchen Fe-Draht im Kohle bogen zu verbrennen, besonders wenn man das Spektrum des Fe zugleich mit der eines anderen Elements photographiert. Im übrigen soll man alle mit den obe angeführten Umständen veränderlichen Linien aus der Reihe der Normalen aus schließen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **15**. 223—28 November. 229—52. Dezember 1915. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Arvid Hedvall, *Weiteres über Reaktionen zwischen CoO und anderen Metall oxyden bei hohen Temperaturen.* (Vgl. Diss. Upsala 1915; Ztschr. f. anorg. Ch. **86** 201. 296; **92**. 301. 369. 381; C. **1914**. I. 1635. 1878; **1915**. II. 780. 875; Ber. Dtsch Chem. Ges. **45**. 2095; C. **1912**. II. 808; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **5**. Nr. 6 13. 16. 18; C. **1914**. I. 1878; **1915**. II. 220. 221. 524.) In Ergänzung der frühere

Mitteilung über *Rinmans Grün* stellt Vf. die Gründe zusammen, welche gegen die Annahme von Mischkrystallen aus den Oxyden ZnO u. CoO und für die Annahme von Mischkrystallen aus ZnO u. einem (bisher noch nicht isolierten) Kobaltozinkat (Farbe, Krystallform, anomale D.) sprechen. — Außer den schon früher beschriebenen Systemen CoO-ZnO, CoO-MgO, CoO-MnO, CoO-NiO, CoO-Al_2O_3, CoO-SnO_2 untersuchte Vf. noch weitere Paare von CoO mit anderen Metalloxyden. Bei den Systemen vom Typus CoO-Me^I_2O und CoO-$Me^{II}O$ (Systeme mit Cu_2O, Ag_2O, CuO, BeO, CaO, SrO, BaO, CdO, PbO) wurden neue Reaktionsprodd. nicht erhalten. Die Angabe von PLATTNER, daß *BeO mit CoO bei der Lötrohrreaktion* eine hellbläulichgraue Farbe ergäbe, ist auf einen geringen Al_2O_3-Gehalt des BeO zurückzuführen; reines BeO ergibt mit CoO nur dunkelgraue bis schwarze Massen. — Bei den Systemen vom Typus CoO-$Me^{III}_2O_3$ u. CoO-$Me^{IV}O_2$ zeigten die Gemische mit Bi_2O_3, La_2O_3, ZrO_2, ThO_2, CeO_2 ebenfalls keine neuen Reaktionsprodd. Bei dem *System CoO-Cr_2O_3* wurde ein grünes, oktaedrisches *Chromit*, $CoO \cdot Cr_2O_3$ (in S., auch in h. konz. HCl swl.) erhalten. Bei den *Systemen CoO-Fe_2O_3* und *CoO-In_2O_3* wurden sehr schön krystallisierende Glühprodd. erhalten, in denen kein freies CoO mehr nachzuweisen war, die aber noch nicht näher charakterisiert werden konnten. — Bei dem *System CoO-SiO_2* erhielt Vf. rötliche, rhombische Krystalle (vermutlich mit dem von BOURGEOIS beschriebenen Silicat $2CoO \cdot SiO_2$ identisch), eingebettet in einem blauen Glas, aus einer Schmelze der Zus. $1CoO + SiO_2$. — Vom System CoO-TiO_2 ist von BOURGEOIS ein dunkelviolettes Metatitanat, $CoO \cdot TiO_2$ beschrieben worden. Aus einer M. $2CoO + 1TiO_2$ erhielt man anstatt des Orthotitanats immer freies CoO neben blaugrünen Krystallen (vermutlich ebenfalls $CoO \cdot TiO_2$). — Von den Oxyden des Typus $Me_2{}^VO_5$ und $Me^{VI}O_3$ wurden einige Verss. mit den Systemen CoO-V_2O_5, CoO-Ta_2O_5, CoO-MoO_3, CoO-WO_3, CoO-UO_3 ausgeführt; dabei traten neue Reaktionsprodd. auf, welche aber bisher meist nicht näher charakterisiert werden konnten. Erhalten wurde unter anderem ein grünes *Kobaltvanadat*, ein *Kobalttantalat* wahrscheinlich der Zus. $CoO \cdot Ta_2O_5$ (mit Pleochroismus Blaugrün-Violett), ein gelbes *Kobalturanat*. Beim *System CoO-Nb_2O_5* wurden die Ergebnisse von LARSON [Öfvers. k. V. Akad. Förhandl. **52**. 711 (1895)] bestätigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 313—19. 11/11. [1/10.] 1915. Upsala. Univ.-Lab.)
GROSCHUFF.

A. Magnus, *Die spezifische Wärme des Platins und des Diamanten bei hohen Temperaturen.* Die spezifische Wärme des reinen Pt wurde zwischen Zimmertemp. und 100° in fünf Stufen gemessen. Die Resultate lassen sich durch die Gleichung darstellen: $c_p = 0{,}031\,59 + 5{,}8468 \cdot 10\,t$. Diese Gleichung gilt im Gebiete von etwa 150 bis mindestens 850°. Die spezifische Wärme von Diamant und Graphit wurde aus WEBERS Messungen bei hohen Tempp. neu berechnet. Das Resultat dieser Berechnung zeigt nur für den Diamanten guten Anschluß an die bereits beobachtete Kurve. Die Anwendung der BORNschen Theorie auf die spezifische Wärme des Diamanten bestätigt BORNS Annahme, daß der Zahlenwert der Konstanten b in der Nähe von 0,5 liegen muß, ohne daß eine sichere Entscheidung über die Größe dieser Zahl gefällt werden konnte. In dem ganzen in Betracht gezogenen Temperaturgebiet mußte für den Diamanten $c_v = c_p$ gesetzt werden. (Ann. der Physik [4] **48**. 983—1004. 21/12. [11/11.] 1915. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)
BYK.

Organische Chemie.

Latham Clarke und **Roger Adams**, *Normales Nonan.* Die Synthese des *n-Nonans* nimmt folgenden Verlauf:

Ricinussamenöl $\rightarrow$ $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CHO$ (Önanthol) $\rightarrow$
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_2CH_3$ (3-Nonanol) $\rightarrow$
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH(J)CH_2CH_3$ (3-Jodnonan) $\rightarrow$
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CHCH_3$ (n-Nonylen) $\rightarrow$
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ (n-Nonan).

500 g Ricinussamenöl werden auf einem Sandbade destilliert bis zum Aufhöre der lebhaften Dest. Das nochmals destillierte Prod. wird zwischen 90 und 180 aufgefangen und mit einer konz. Lsg. von Na-Bisulfit geschüttelt. Nach Zusatz voi Na_2CO_3 wird das freie *Önanthol* mit Wasserdampf abgetrieben. Zu den Verss. is die Fraktion vom Kp. 152—157° verwendet. — *Äthylhexylcarbinol (3-Nonanol).* B durch Kondensation von Äthylmagnesiumbromid, aus 12 g Mg und 60 g Äthyl bromid im doppelten Vol. absol. Ä., mit 57 g Önanthol im gleichen Vol. absol. Ä Das auf die übliche Weise erhaltene Carbinol hat den $Kp._{755}$ 192—193°. Durcl Einw. von Jod (36 g) in Ggw. von rotem Phosphor (4 g) auf 40 g 3-Nonanol resul tiert *3-Jodnonan*, welches durch alkoh. Laugen leicht in *n-Nonylen*, C_9H_{18}, um gewandelt wird. Farblose, sehr bewegliche Fl. von angenehmem, petroleumartigen Geruch. Kp. 149,4—149,9°, $D.^{15}_{15}$ 0,7540. — Durch Überleiten der Dämpfe de n-Nonylens über frisch reduziertes Ni bei 160° (Clarke, Beggs, Journ. Americ Chem. Soc. **34**. 59; C. **1912**. I. 788) wird *n-Nonan*, C_9H_{20}, gebildet. Farblose, seh bewegliche Fl., mit einem schwach süßlichen Geruch. $Kp._{759}$ 150,4—150,6°, $D.^{15}_1$ 0,7219, n_{D25} = 1,4025. Mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln. (Journ Americ. Chem. Soc. **37**. 2536—38. Nov. [16/8.] **1915**. Cambridge, Mass. Harvari Univ. Chem. Lab.) Steinhorst.

J. B. Rather und **E. Emmet Reid**, *Studien über katalytische Hydrogenisierung* Teil I. *Eine neue Methode zur Hydrogenisierung flüchtiger Substanzen und da Verhältnis der Hydrogenisierung des Äthylens.* Die Hydrogenisierung von *Äthyler* erfolgt leicht, wenn das Gasgemisch durch ein indifferentes Öl (reduziertes Baum wollsamenöl), welches einen Nickelkatalysator suspendiert enthält, geleitet wird geleitet wird. Zur Ausführung wird die von Reid S. 449 angegebene Apparatu verwendet. Einige quantitative Messungen über das Verhältnis des Eintritts voi H_2 in Äthylen unter der Wrkg. eines Nickelkatalysators sind bei verschiedener Bedingungen ausgeführt und ist Näheres aus dem Original ersichtlich. (Journ Americ. Chem. Soc. **37**. 2115—18. Sept. [17/6.] 1915. Baltimore, Md. Chem. Lab. o Johns Hopkins Univ.) Steinhorst.

G. A. Burrel und **I. W. Robertson**, *Der Dampfdruck von Acetylen, Ammo niak und Isobutan bei Temperaturen unter ihren normalen Siedepunkten.* Der Dampf druck von *Acetylen* variiert von 760 mm bei —83,9 bis 1 mm bei —144°, der für *Ammoniak* von 760 mm bei —34,5° bis 1 mm bei —113,2° u. der für *Isobutan* voi 760 mm bei —13,3° bis 1 mm bei —114,7°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2482 bi 2486. Nov. [16/8] 1915. Pittsburgh. Bureau of Mines. Lab. of Gas Inverstigations. Steinhorst.

G. B. Frankforter und **E. A. Daniels**, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf aliphatische Äther.* Aus dem Reaktionsgemisch von Chloral und Ä. in Ggw von $AlCl_3$ konnten keine einheitlichen Prodd. isoliert werden. Ein Additionsprod der Zus. $Al_2Cl_6 \cdot 2C_4H_{10}O$ ist erhalten durch Einw. von $AlCl_3$ (erbsengroße Stücke auf absol. Ä. bei einer Temp. von 15°, die nach der ersten Rk. bei 30—50° ge halten wird. Durch starkes Abkühlen erhält man schöne, durchsichtige, große Platten, die aus absol. Ä. umkrystallisiert werden, F. 33—35°. Die Verb. ist in trockener Luft stabil, über H_2SO_4 im Exsiccator tritt Abspaltung von HCl und Ä

in unter B. von basischem Aluminiumchlorid der Zus. $3Al(OH)\cdot 2Al(OH)_2Cl$. — *-Propyläther*, ergibt in analoger Weise die Additionsverb. $Al_2Cl_6\cdot 2C_6H_{14}O$. Rotes l. Um zu prüfen, ob Ä völlig wasserfrei ist, wird derselbe mit wasserfreiem $AlCl_3$ versetzt. In völlig wasserfreiem Ä. ist $AlCl_3$ klar l., sind Spuren von W. orhanden, so tritt Trübung oder B. eines Nd. ein. 1 Tropfen W. in 500 ccm Ä. t auf diese Weise nachweisbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2560—66. Nov. 7/8.] 1915. Minneapolis. Univ. of Minnesota. School of Chem.) STEINHORST.

St. Minovici und **Th. Zenovici-Eremie**, *Über einige neue Oxydationsprodukte es Cholesterins.* Versetzt man eine Lsg. von 10 g Cholesterin in 200 ccm Eg. ach und nach mit einem Gemisch aus 100 ccm 20%ig. H_2SO_4 und 50 g Perhydrol nd erhitzt das Ganze 2 Stdn. am Rückflußkühler zum gelinden Sieden, so scheidet ch an der Oberfläche ein farbloses Öl aus, welches beim Schütteln mit W. in ne feste, flockige M. übergeht, die zuerst aus wss. Aceton und dann aus A. umrystallisiert wird. Dieser *Körper A* bildet farblose, büschelförmig gruppierte adeln von der Zus. $C_{24}H_{40}O_4$, F. 160°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., PAe., weniger in A. nd Holzgeist, unl. in W. und wss. Alkalien, $[\alpha]_D^{20} = -41°\,47'$ (in 1,86%ig. äth. sg.). Bei der SALKOWSKIschen Rk. bleibt das Chlf. farblos, während sich die S. angegelb färbt. Bei der LIEBERMANN-BURCHARDschen Rk. entsteht eine intensive iolettrote Färbung. Die LIFSCHÜTZsche Rk. verläuft negativ. Ist höchstwahrcheinlich ein Lacton und enthält eine Acetylgruppe, addiert aber kein Halogen. iefert beim Kochen mit HBr das *Bromid*, $C_{12}H_{23}Br$, Blättchen aus PAe., F. 130°, eim Kochen mit HCl das *Chlorid*, $C_{12}H_{23}Cl$, Krystalle, F. 150°.

Die Acetonmutterlauge der Krystalle des Körpers A scheidet ein Öl ab, welches n der Luft verharzt und durch Auflösen in wss. Kalilauge, Fällen der Lsg. mit erd. HCl und Ausschütteln des Prod. mit Ä. gereinigt wird. Amorphes, gelbches Pulver von der Zus. $C_3H_{10}O_4$, in dem wahrscheinlich ein saures Harz voregt. Dieser *Körper B* ist ll. in A., Eg., Ä., Chlf., Aceton und den Alkalien, unl. n W., SZ. 84,165, VZ. 134,2, Jodzahl = 0. Unterscheidet sich vom LIFSCHÜTZhen Oxycholesterin durch folgende Rkk. Färbt sich in Eg.-Lsg. auf Zusatz von $_2SO_4$ nicht. Wird der Eg. durch Essigsäureanhydrid ersetzt, so entsteht eine ntensiv rote Färbung, die mit der Zeit in Dunkelgrün übergeht. Die gleiche ärbung tritt bei der LIEBERMANN-BURCHARDschen Rk. ein, während bei der ALKOWSKIschen Rk. in dem unteren Teil der Fl. eine grüne Fluorescenz, im beren Teil eine gelbe Färbung hervorgerufen wird. Digitonin geht mit dem örper B keine Verb. ein.

Erhitzt man eine Lsg. von 10 g Cholesterin in 200 ccm 20%ig. H_2SO_4 10 Stdn. it 150 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade, so erhält man den *Körper C* in Form nes farblosen Öles, welches bei der Analyse 69,32—70,70% C und 10,50—10,61% lieferte. — Eine Lsg. von 10 g Cholesterin in 100 ccm Eg. lieferte bei dreiündigem Erhitzen mit einem Gemisch von 100 ccm 20%ig. H_2SO_4 und 50 ccm erhydrol einen Nd. (*Körper D*), der aus A. in weißen Blättchen vom F. 200° icht korr.) krystallisierte und bei der Analyse 75,10% C und 10,95% H ergab.

Erhitzt man eine Lsg. von 10 g Cholesterin in 100 ccm Eg. auf dem Wasserade unter allmählichem Zusatz von 100 ccm 20%ig. H_2SO_4 und läßt dann erkalten, erhält man eine Krystallmasse, die sich aus Aceton in weißen Nadeln vom . 100—111° abscheidet und bei der Analyse 80,84—80,85% C und 11,09—11,33% ergab. Vom Cholesterinacetat unterscheidet sich dieser *Körper E* durch seine eständigkeit gegen sd. W. und A. und vom Cholestanolacetat durch sein Chlor- nd Bromderivat. Chlorderivat, aus dem Körper E und PCl_5, weiße Krystalle aus ., F. 95—97°. Die Analyse ergab 70,36% C, 9,72% H, 14,00% Cl. Bromerivat, aus dem Körper E und Brom in CS_2-Lsg., farblose Krystalle aus A.,

F. 116—118°, ll. in Chlf., Lg., Eg. Der Bromgehalt betrug 31,8%. (Buletinul d Chimie **17**. 171—83. Oktober—Dezember 1915. Bukarest. Lab. f. analyt. Chen d. Univ.) DÜSTERBEHN.

K. Miyake, *Die Umwandlung von isäthionsaurem Ammonium durch Erwärme* Die von STRECKER (LIEBIGS Ann. **91**. 97) angegebene Umwandlung von *isäthion saurem Ammonium* in *Taurin* durch Erwärmen erfolgt, wie bereits CARL (Be Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1604) festgestellt hat, nicht. (Journ. Americ. Chem. So **37**. 2604. November 1915. Univ. of California. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lal STEINHORST.

C. Loring Jackson und **Roger Adams**, *Hexabromdiacetyl.* Die von JACKSO FISKE (Amer. Chem. Journ. **50**. 341; C. **1914**. I. 1747) als Heptabrommethyldiacet beschriebene Verb. ist als *Hexabromdiacetyl*, $CBr_3COCOCBr_3$, identifiziert worde zur Herst. löst man 200 g NaOH im Liter W. und gibt nahe dem Nullpunkt 100 Tetrabrom-o-chinon unter Rühren hinzu. Die erst auftretende Grünfärbung, wande sich bald in Braun um, unter gleichzeitiger Gasentw. Nach 2—3-stünd. Stehen Eis und 5-stünd. Stehen bei Zimmertemp. wird das Reaktionsgemisch langsa und unter stetem Kühlen in 400 ccm konz. HCl gegossen. Der gelbe Nd. v Tetrabrompyrocatechin wird nach dem Absitzen abfiltriert. Das Filtrat wird na und nach mit Br bis zur völligen Absorption desselben geschüttelt, im ganz werden bei Verwendung reinen Chinons 23—25 ccm Br, bei Verwendung roh Chinons 13—18 ccm Br verbraucht. Der trockene Nd. wird mit PAe. (Kp. 30—5 extrahiert, bis zur völligen Lsg. der gelben M., unter Zurücklassung eines braun Teers. Durch Verdunsten des PAe. resultiert reines *Hexabromdiacetyl* vom F. 1 bis 101° (unkorr.) früher (l. c.) war 97—98° gefunden. Aus PAe. orangegell Platten, die Pfeilspitzen ähneln. Ll. in A., Methylalkohol, Ä., Bzl., CCl_4 und E wl. in PAe., fast unl. in Wasser. Sehr stabil gegen Säuren, selbst gegen kon Säuren bei 100°. Beim Kochen mit rauchender HNO_3 werden 1—2% Br abg spalten. Bei langem Kochen mit HNO_3 tritt Zers. ein. Mit verd. H_2SO_4 (1 : gekocht, wird in geringem Maße Bromoform gebildet. Durch Kochen mit W., H_2 oder HBr für 10 Tage im geschlossenen Rohr bei 100° wird Umwandlung in Pent bromaceton und Bromoform bewirkt. Die Verb. ist gegen W. weniger stabil a gegen H_2SO_4. HJ oder Aceton reduzieren die Verb. Die B. eines Dicyanhydri ist nicht gelungen. Gegen Alkalien verhält sich die Verb. wenig stabil, es werd 2 Mol. Bromoform und 1 Mol. Oxalat gebildet. Mit Na-Acetat resultiert in d Wärme ein Gemisch von Bromoform, HBr und Oxalsäure. Mit $CaCO_3$ und V gekocht, tritt ein scharfer Geruch, ähnlich einem Bromketon, auf, es sind nur tee artige Prodd. gebildet. Mit Ag + W. resultiert Oxalsäure + AgBr. Ein Gemis von wss. NH_3 + A. ergibt in der Kälte Oxamid, Anilin gibt in Bzl. Oxanili o-Phenylendiamin ergibt o-Phenylenoxamid. Mit m-Nitrobenzylalkohol resultie m-Nitrobenzyläther. *Hexabromdiacetylmonomethylhemiacetal*, $CBr_3COC(OHOCH_3)CB$ B. aus Hexabromdiacetyl und käuflichem Methylalkohol durch 4—5-tägiges Stehe Aus PAe., F. 105°. Die Verb. ergibt drei verschiedene Krystallformen aus PA Bei schnellem Verdunsten oder beim Abkühlen werden schlanke, lange Prism gebildet, die zuweilen abgestumpft sind, zuweilen ein viereckiges Ende haben, der Luft werden die Krystalle undurchsichtig ohne Gewichtsverlust. Die zwei Form besteht aus kurzen, viereckig begrenzten Prismen, die ein wenig verlängert Würfeln ähneln, schiefwinklig an den Kanten, weniger an den Enden. Diese For herrscht vor beim langsamen Verdunsten des PAe. Meistens treten beide Form auf, die sich auch beim Umkrystallisieren gegenseitig ineinander umwandeln. D dritte gebildete Krystallform ist tetragonal und besitzt einen stärkeren Glanz a die anderen Formen, durch Methylalkohol in die erste Form umwandelbar. Dur

ehen mit absol. Methylalkohol werden die Krystalle in ein rotes Öl verwandelt. n der Luft wird die Verb. braun. In PAe. wl., in allen anderen Lösungsmitteln Mit W.-Dampf wenig flüchtig. Gegen SS. stabil, Alkalien wandeln die Verb. icht um. — *Hexabromdiacetylmonoäthylhemiacetal*, $CBr_3COC(OHOC_2H_5)CBr_3$. B. alog der Methylverb. durch 2—3-tägiges Stehen von Hexabromdiacetyl mit A. is PAe., F. 96—97°, schmale, 2—3 cm lange Platten. An der Luft tritt Braun- bung ein. Ll. in A., Methylalkohol, Ä., Aceton oder Essigester, wl. in PAe., l. in W. Mit W.-Dampf sehr schwer flüchtig. Mit W. im geschlossenen Rohr f 100° erwärmt (für mehrere Tage), tritt Zers. ein. Die Rückverwandlung des hylhemiacetals ist nicht gelungen. Mit Alkali tritt Zers. der Verb. ein.

Pentabromaceton, CBr_3COCBr_2H. B. durch Stehenlassen des Filtrates vom xabromdiacetyl mit 5 ccm Br über Nacht. Aus PAe. weiße Verb. vom F. 73° ukorr.), von Hexabromdiacetyl mechanisch trennbar. — *Pentabromdiacetylmono-zylhemiacetal*, $CBr_2HCOC(OHOC_7H_7)CBr_3$. B. durch Erwärmen von 5 g Hexa- omdiacetyl mit 5—6 g Benzylalkohol auf 100° (10 Stdn.). Durch W.-Dampf rd Benzylalkohol und Benzylbromid abgetrieben. Aus Naphtha (Kp. 90—100°), 109—110° (unkorr.). Aus Lg. große, dicke, rhombische Prismen. Ll. in A., thylalkohol, Ä., Bzl. und Eg., wl. in Lg., unl. in PAe. und W. SS. greifen die rb. nicht an, gegen Alkali etwas stabiler als die Hexabromdiacetylhemiacetale. rss., Hemiacetale aus Alkoholen u. Tetrabromdiacetyl, Dibromdiacetyl, Diacetyl, nzil u. Pentabromaceton herzustellen, sind fehlgeschlagen. — *Tetrabromdiacetyl*, $(BrBr_2CO \cdot COCHBr_2$, resultiert durch Lösen von Hexabromdiacetyl in Aceton und 4-5-stünd. Stehen bei Zimmertemp. Durch Verdunsten des Acetons resultieren a PAe. rhombische Platten vom F. 94—95° (unkorr.). Die gleiche Reduktion er- gt durch HJ. — *Pentabromdiacetylmonoäthylhemiacetal*, $CBr_2HCOC(OHOC_2H_5)CBr_3$. durch 5—8 wochenlangem Stehen von 10 g Hexabromdiacetyl in 150 ccm A. Ggw. von 15 ccm Aceton. Die Pentabromverb. wird neben Hexabromdiacetyl- noäthylhemiacetal gebildet, von der Hexabromverb. infolge der leichteren Löslichkeit in A. trennbar. Aus PAe., F. 115° (unkorr.), kurze, breite Prismen. L. in Methylalkohol, Bzl., CCl_4 u. Eg., unl. in W. Die analoge Methylverb. konnte nht erhalten werden. — Durch Einw. von KJ (3 g) in 25 ccm W. auf Hexabrom- cetyl (1 g) wird eine Verb. der Zus. $C_3H_2OBrJ_3$ gebildet, wahrscheinlich liegt *jodbromaceton* vor. Aus CCl_4 schlanke, citronengelbe Nadeln, die im Licht bun werden, F. unter Zers. 122—125°. L. in A., Methylalkohol, Bzl., Chlf. und Cl_4, unl. in PAe., fast alle Lösungsmittel spalten Jod ab. Mit HNO_3 heiß wird die Vb. zersetzt, gleichfalls mit NaOH u. NH_4OH. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2 2—36. November. [28/8.] 1915. Cambridge. Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Arno Müller, *Über Uranylformiat.* Die Literaturangaben über das Uranyl- formiathydrat, $UO_2[HCO_2]_2 \cdot H_2O$, widersprechen sich. Zur Darst. desselben ver- ste Vf. eine mäßig konz., auf 80—90° erwärmte (schwach salpetersaure) Uranyl- nitratlsg. mit H_2O_2 (Perhydrol), löste die durch Dekantieren mit W. u. Abnutschen gereinigte ausgeschiedene Peruransäure unter Verwendung von Platinasbest als Katalysator in auf 90—100° erwärmte überschüssige Ameisensäure, konzentrierte die filtrierte Lsg. im Vakuum bei 80—90 mm und ließ den Rückstand, vor Licht ge- schützt, im Vakuum über KOH, sowie H_2SO_4 stehen. Grüngelbe, oktaedrische Kristen; $D.^{19}$ 3,695; indifferent gegen Luftfeuchtigkeit; l. in W.; verlieren bei 80 bis 110° W. (Maximum der Entwässerung 105°) unter B. von graugrünem, *wasser- freiem Uranylformiat*, $UO_2 \cdot [HCO_2]_2$ (l. in W. und Methylalkohol unter Abspaltung basischer Salze); bei stärkerem Erhitzen bildet sich ein schwarz metallisch glän- zendes *Oxyd* U_3O_8 (unl. in A., Ä., Chlf., Aceton, etwas l. in konz. Ameisensäure, l. in Methylalkohol und W.; die wss. Lsgg. werden leicht unter B. hellgelber

basischer Salze hydrolysiert). — Wird eine mit Ameisensäure angesäuerte w
Uranylformiatlsg. bei gewöhnlichem Druck abgedampft, so scheidet sich ein *basisch*
Uranylformiat, $UO(OH)_3 \cdot [HCO_2]$, ab. Bemerkenswert ist ferner die *photochemisc*
Empfindlichkeit des Uranylformiats (Dunkelgrün- bis Schwarzfärbung), besond
gegen das Licht der Quecksilberquarzlampe. Bei wss. und methylalkoh. Lsg
scheidet sich sofort Uranihydrat aus. Aliphatische und aromatische Carbin
werden im Licht reduziert. (Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 267—70. 11/11. [2/9.] 191
Magdeburg. Chem. Lab. von Dr. W. KRÜGER.) GROSCHUFF.

W. G. Bateman und **D. B. Conrad**, *Einige Salze der Chloressigsäuren.* Teil
(Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 2517; C. **1915**. I. 983.) *Ammoniumdichl*
acetat, $CHCl_2CO_2NH_4$. B. durch Einleiten von trockenem, gasförmigem NH_3
eine absol. äth. Lsg. von Dichloressigsäure. Bei Dichlor- und Trichloressigsäu
ist die Verwendung von A. als Lösungsmittel nicht geeignet, da Ester gebild
werden, was bei Ä. oder Aceton als Lösungsmittel nicht der Fall ist. Bei schwach
SS. erfolgt auch in A. keine B. von Estern. Das Dichloracetat bildet weiße, se
glänzende, perlmutterartige Plättchen. Die Verb. ist nicht hygroskopisch und se
stabil. In W. allmählich hydrolysierbar. Sll. in A., l. in Essigester, Aceton, l
chloressigsäureäthylester, Methylalkohol und Methylacetat, unl. in Ä. oder Bzl. ul
swl. in Äthylbutyrat und Isoamylbenzoat. Beim Erwärmen verflüchtigt sich
Verb. mit weißen Dämpfen, bei starkem Erhitzen tritt Verteerung ein unter
von Dichloressigsäure, NH_3 und CO_2. Beim Einleiten von HCl in die Lsg.
Verb. in absol. Essigester wird NH_4Cl gebildet. — *Ammoniumbromace*
$CH_2BrCO_2NH_4$. B. in absol. äth. Lsg. aus NH_3 und Bromessigsäure. Glänzen
weiße Blättchen. In W. l., allmählich tritt Hydrolyse ein. — *Kupferdichloracet*
tetrahydrat, $Cu(CHCl_2CO_2)_2 \cdot 4H_2O$. B. aus $CuCO_3$ und einer konz. wss. Lsg.
Dichloressigsäure. Durch Zusatz von A. tritt Krystallisation ein. Es sind zw
Verbb. gebildet. Die erste Form bildet tiefblaue, fächerartige Büschel nadelarti
Krystalle, die Kupfernitrat ähneln; die zweite Form bildet rosettenartig angeo
nete, schwach blaugrüne, kleine Nadeln. Die erste Form stellt das Tetrahyd
dar, welches beim Erhitzen die zweite Form gibt, die das *Anhydrid*, $Cu(CHCl_2CC$
darstellt. Beide Formen sind in Essigester ll. Durch Verdunsten resultiert
das Anhydrid. Mit wenig W. erhält man aus dem Anhydrid das Tetrahydt
Zwischen den beiden Formen existiert noch ein Hydrat von leuchtend grü
Farbe. Das Tetrahydrat verliert leicht W., es ist sll. in W., Essigester und ab
A., es werden blaue Lsgg. gebildet. In Aceton, Eg., Ä. und Dichloressigsäure i
grüner Farbe l. — *Kupfertrichloracetattrihydrat*, $Cu(CCl_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$. Analog h
stellbar. Kleine, blaue Krystalle, die Kupfersulfatpentahydrat ähneln. Das Sa
ist stabil. Sll. in W., Essigester, Aceton und absol. A. mit blauer Farbe, in Ä
in Eg. mit blaugrüner Farbe l., unl. in Bzl. — *Kupfertrichloracetat*, $Cu(CCl_3CO_2$
B. durch Erhitzen des Trihydrats auf 103°. Leuchtend blaugrünes Pulver,
absol. A. mit grüner Farbe l.

Fügt man eine verd. Lsg. von Phenylhydrazin in absol. A. zu einer abs
alkoh. Lsg. eines Kupfersalzes einer Chloressigsäure, so erhält man olivfarb
Ndd. Es sind wahrscheinlich Additionsverbb. gebildet, dieselben erleiden u
N-Entw. heftige Zers., wobei ein weißes Salz in Form langer Nadeln, die C
darstellen, gebildet wird. Durch Luft- oder Wasserzutritt werden die farblo
Nadeln kupferrot. Die Ndd. lösen sich leicht in NH_4OH, die farblosen Lsgg. ge
beim Schütteln mit Luft über Grün in Tiefblau über. Salzsaure Lsgg. wer
sofort braun. Verwendet man Phenylhydrazin im Überschuß und erwärmt s
wird Cu_2O gebildet, zuweilen auch freies Cu. Einige Male ist Bzl. durch e
Geruch bemerkt geworden. Durch Ausfällen der alkoh. Lsg. mit W. resultiert i

weißes Krystallpulver, welches Diphenylamin oder ein Substitutionsprod. desselben darstellt. Wenn die Lsg. heiß ist, und die Oxydation energisch verläuft, so werden zuweilen die Äthylester der S. gebildet. Schließlich ist Chlorbenzol aufgefunden. — *Kupferbromacetatmonohydrat*, $Cu(CH_2BrCO_2)_2 \cdot H_2O$. B. analog den anderen Kupferververbb. Aus den grünen Lsgg. krystallisieren Massen kleiner, dunkelgrüner Krystalle aus, die in ihrem Aussehen Kupferacetat ähneln. Sll. in W., A., Aceton und Essigester, etwas l. in Ä. und Eg., unl. in Bzl. Das Verhalten gegen Phenylhydrazin ist ähnlich dem oben beschriebenen. — Das Anhydrid $Cu(CH_2BrCO_2)_2$ stellt blaugrüne Krystalle dar, die etwas weniger l. sind als die des Hydrats. Durch Erwärmen des Anhydrids in Lsg. wird Kupferbromid gebildet.

Mercurimonochloracetat, $Hg(CH_2ClCO_2)_2$. B. aus HgO und der S. in h. wss. Lsg. Weiße, glänzende Blättchen. Wl. in W., A., Aceton und Essigester. Durch Einleiten von H_2S in die Lsg. in Essigester wird ein leuchtend orangefarbener Nd. gebildet, der bald schwarz wird. Durch Einleiten von NH_3 tritt Reduktion unter B. von Hg ein. F. des Monochloracetats 135°, Kp. 140—150°. Zwischen 185 und 190° tritt Zers. ein unter B. von Hg. Mit NH_4OH gibt das Acetat ein feines, weißes Krystallpulver, welches nach dem Waschen und Trocknen gelb wird. — *Mercuritrichloracetat*, $Hg(CCl_3 \cdot CO_2)_2$. B. durch allmähliches Einfügen von HgO in eine wss. Lsg. der S. Schöne, glänzende, weiße Nadeln. Die Hg-Verb. wandelt sich plötzlich in Hg_2Cl_2 um. — *Mercurotrichloracetat*, $Hg_2(CCl_3 \cdot CO_2)_2$. B. aus Mercuronitrat und der S. in Lsg. Schneeweiße, kleine Nadeln, die aus W. schöne, große Nadeln geben. Wl. in W. und Ä., ll. in A., Essigester, Aceton, Bzl. und Toluol. Mit H_2S wird HgS und Hg gebildet. NH_4OH zers. das Salz leicht. Gegen Wärme ziemlich beständig, über 200° tritt Verflüchtigung ohne wesentliche Zers. ein. — *Mercurochloracetat*, $Hg_2(CH_2ClCO_2)_2$. B. aus Mercuronitrat und der S. in Ggw. von genügend HNO_3 zur Vermeidung der Hydrolyse. Ein schneeweißer Nd. wird gebildet, der trocken eine M. kleiner Nadeln bildet. Wl. in W., unl. in A., Ä., Essigester und Aceton. Mit NH_4OH tritt Zers. ein. Unstabil beim Erhitzen mit Wasserdampf. Bis 180° stabil, es tritt unter Zers. Schmelzen ein, worauf ein weißes Pulver unter B. eines schwarzen Rückstandes sublimiert. — *Mercurobromacetat*, $Hg_2(CH_2BrCO_2)_2$. B. in analoger Weise. Amorphes, weißes Pulver, wl. in W., unl. in A., Ä., Aceton, Essigester und Bzl. Bei 145° tritt Dunkelfärbung ein, es tritt Sublimation ohne Schmelzen ein. Die Herst. von Mercurodichloracetat und Mercuridichloracetat ist nicht gelungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2553—60. November [16/8.] 1915. Missoula. Univ. of Montana. Chem. Lab.) STEINHORST.

E. Repossi, *Über die Krystallform einiger Benzolderivate. Nitro(1)-trichlor(3,4,5)-benzol.* $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot Cl \cdot Cl$. F. 72,5°. Triklin pinakoidal, häufig tafelförmig, a:b:c = 1,1855 : 1 : 0,4420, $\alpha = 103° 11' 28''$, $\beta = 91° 22' 41''$, $\gamma = 77° 31' 43''$. Keine deutliche Spaltbarkeit. D. 1,807, Mol.-Vol. 125,29, Mol.-Gew. 226,41. $\chi = 7{,}4837$, $\psi = 6{,}3125$, $\omega = 2{,}7902$. — *Nitro(1)-bichlor(3,4)-brom(5)-benzol.* F. 82,4°. Aus A. und Äthyläther triklin pinakoidal, a:b:c = 1,1883 : 1 : 0,4452, $\alpha = 102° 51' 38''$, $\beta = 91° 12' 26''$, $\gamma = 77° 56' 13''$. D. 2,074. Mol.-Gew. 270,92. Mol.-Vol. 130,63. $\chi = 7{,}5809$, $\psi = 6{,}3796$, $\omega = 2{,}8404$. — *Nitro(1)-bichlor(3,5)-brom(4)-benzol.* F. 88°. α-Modifikation. Aus Äthylessigsäureester, aus A. + Bzl. usw. triklin pinakoidal, gewöhnlich tafelförmig, a:b:c = 1,1714:1:0,4355, $\alpha = 103° 6' 58''$, $\beta = 91° 10' 45''$, $\gamma = 77° 22' 25''$. D. 2,077. Mol.-Gew. 270,92, Mol.-Vol. 130,44, $\chi = 7{,}56345$, $\psi = 6{,}4565$, $\omega = 2{,}8119$. β-Modifikation. Aus Essigsäureester, aus Mischungen von diesem mit Äthylalkohol u. Bzl. usw. monoklin prismatisch, Prismen oder Tafeln, a:b:c = 0,9227 : 1 : 1,0166, $\beta = 102° 14' 1''$. Vollkommene Spaltbarkeit nach $(\bar{1}01)$. Plastisch bei gewöhnlicher Temp., leicht Gleitzwillinge durch Fingerdruck. D. 2,079, Mol.-Gew. 270,92, Mol.-Vol. 130,31

$\chi = 4{,}77998$, $\psi = 5{,}1805$, $\omega = 5{,}2665$. Nach einiger Zeit trüben sich die monoklinen Krystalle. — *Nitro(1)-bibrom(3,4)-chlor(5)-benzol.* F. 92°. Meßbare Krystalle aus Lsgg. gemischter Lösungsmittel (A. + Essigsäureester, A. + Bzl. + Essigsäureester usw.), triklin pinakoidal, 1,1934 : 1 : 0,4514, $\alpha = 102° 10' 56''$, $\beta = 90° 59' 40''$, $\gamma = 78° 1' 21''$. D. 2,397, Mol.-Gew. 315,43, Mol.-Vol. 131,59. $\chi = 7{,}5734$, $\psi = 6{,}3461$, $\omega = 2{,}8650$. — *Nitro(1)-tribrom(3,4,5)-benzol.* F. 112°. Triklin pinakoidal, meist Prismen, 1,1744 : 1 : 0,4333, $\alpha = 102° 23' 32''$, $\beta = 90° 49' 19''$, $\gamma = 77° 22' 21''$. Spuren von Spaltbarkeit nach {110}. D. 2,645, Mol.-Gew. 359,84, Mol.-Vol. 138,37. $\chi = 7{,}7316$, $\psi = 6{,}5834$, $\omega = 2{,}8527$. — *Nitro(1)-trijod(3,4,5)-benzol.* F. 167°. Aus Chlf. monoklin prismatisch, 0,8276 : 1 : 0,9646, $\beta = 90° 5'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {$\bar{1}$02}. D. 3,265, Mol.-Gew. 500,61, Mol.-Vol. 133,35. $\chi = 4{,}7754$, $\psi = 5{,}7699$, $\omega = 5{,}5664$. Mit der β-Modifikation des Nitrobichlorbrombenzols morphologisch isomorph, aber optisch abweichend orientiert. — *Nitro(1)-bijod(3,4)-chlor(5)-benzol.* F. 146,5°. Aus Chlf. monoklin prismatisch, meist Säulen, 0,9143 : 1 : 0,9936, $\beta = 92° 4'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach ($\bar{1}$01). Hinsichtlich Spaltbarkeit, optischer Orientierung und Plastizität der β-Modifikation des Nitrobichlorbrombenzols entsprechend. — *Nitro(1)-bijod(3,5)-chlor(4)-benzol.* F. 110°. Aus Essigsäureester monoklin prismatisch, meist Säulen, 0,8137 : 1 : 0,9748, $\beta = 90° 37' 43''$. Spaltbarkeit, optische Orientierung und Plastizität wie beim Nitrotrijodbenzol. D. 2,827, Mol.-Gew. 409,21, Mol.-Vol. 144,75. $\chi = 4{,}6156$, $\psi = 5{,}6723$, $\omega = 5{,}5293$. — *Nitro(1)-bijod(3,4)-brom(5)-benzol.* F. 146,5°. Aus Chlf. monoklin prismatisch, meist unvollkommene Säulen, 0,8184 : 1 : 0,9350, $\beta = 91°, 33, 55''$. Spaltbarkeit, optische Orientierung, Plastizität wie beim Nitrobijodchlorbenzol. D. 3,085, Mol.-Gew. 453,72, Mol.-Vol. 147,10. $\chi = 4{,}7239$, $\psi = 5{,}7719$, $\omega = 5{,}3970$. (Rendiconti R. Ist. Lomb. di scienze e lettere **45**. 242—71; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 281—88. 14/12. 1915. Ref. Zambonini.) Etzold.

E. Artini, *Über die Krystallform einiger Benzolderivate. Nitro(1)-dichlor(3,5)-diacetanilid*, $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot Cl \cdot N(C_2H_3O)_2$. F. 142—143°. Monoklin prismatisch, meist tafelförmig, 1,3361 : 1 : 0,8753, $\beta = 70° 4'$. Unvollkommene und wenig deutliche Spaltbarkeit nach {001}. Optische Achsenebene parallel der Symmetrieebene. D. 1,565, Mol.-Gew. 291,06, Mol.-Vol. 185,98. $\chi = 6{,}6320$, $\psi = 5{,}8377$, $\omega = 5{,}1098$. — *Nitro(1)-chlor(3)-brom(5)-diacetanilid.* F. 139°. Monoklin prismatisch, Tafeln und Säulen, 1,1127 : 1 : 0,8509, $\beta = 70° 36'$. Unvollkommene Spaltbarkeit nach {001}. Optische Achsenebene parallel (010). D. 1,749, Mol.-Gew. 335,57, Mol.-Vol. 191,86. $\chi = 6{,}6641$, $\psi = 5{,}9893$, $\omega = 5{,}0963$. — *Nitro(1)-dibrom(3,5)-diacetanilid.* Triklin pinakoidal, Tafeln, 1,0901 : 1 : 0,8325, $\alpha = 88° 43' 4''$, $\beta = 109° 10' 26''$, $\gamma = 86° 34' 21''$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}. Optisch pseudomonoklin, den vorher beschriebenen ähnlich. D. 1,939, Mol.-Gew. 380,08, Mol.-Vol. 196,02. $\chi = 6{,}6700$, $\psi = 6{,}1188$, $\omega = 5{,}0941$. — *Nitro(1)-chlor(3)-jod(5)-diacetanilid.* F. 113°. Monoklin (?), meist büschelförmig, 1,038 : 1 : 0,799, $\beta = 108° 16'$. Unvollkommene basische Spaltbarkeit. D. 1,913, Mol.-Gew. 382,46, Mol.-Vol. 199,93. $\chi = 6{,}5723$, $\psi = 6{,}3325$, $\omega = 5{,}0587$. — *Nitro(1)-brom(3)-jod(5)-diacetanilid(4).* F. 134°. Triklin pinakoidal, 0,9470 : 1 : 0,7288, $\alpha = 96° 0' 45''$, $\beta = 102° 33' 22''$, $\gamma = 80° 53' 4''$. Ziemlich leichte Spaltbarkeit nach {001}. D. 2,112, Mol.-Gew. 426,97, Mol.-Vol. 202,16. $\chi = 6{,}3722$, $\psi = 6{,}7289$, $\omega = 4{,}9040$. — *Nitro(1)-dijod(3,5)-diacetanilid*(4). F. 170—171°. Triklin pinakoidal, 0,9682 : 1 : 0,7260, $\alpha = 83° 6' 43''$, $\beta = 76° 8' 29''$, $\gamma = 99° 42' 44''$. Vollkommene basische Spaltbarkeit. D. 2,29, Mol.-Gew. 473,86, Mol.-Vol. 206,93, $\chi = 6{,}5437$, $\psi = 6{,}7582$, $\omega = 4{,}9064$. Merkwürdig ist, daß die beschriebenen Substanzen sich im allgemeinen mit zunehmendem Mol.-Gew. von der monoklinen Symmetrie entfernen. (Rendiconti R. Ist. Lomb. di scienze e lettere **45**. 632—44; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 288—91. 14/12. 1915. Ref. Zambonini.) Etzold.

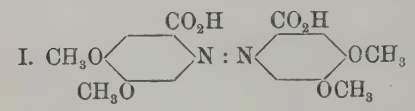
James Alexander Russell Henderson und **Isidor Morris Heilbron**, *Beiträge zur Kenntnis der Semicarbazone.* Teil V. *Semicarbazone des Benzaldehyds und einiger Substitutionsprodukte.* (Teil IV.: Journ. Chem. Soc. London **105**. 2892; C. **1915**. I. 362.) Beim Überleiten von HCl über die untersuchten trocknen Semicarbazone entstehen unbeständige Hydrochloride, welche an der Luft HCl abgeben. Enthält das Semicarbazon ein oder mehrere Hydroxyle oder Methoxyle, so entstehen gelb oder orange gefärbte Dihydrochloride; bei Anwesenheit stark negativer Substituenten, wie Cl oder $\cdot NO_2$, wird nur 1 HCl aufgenommen. Das Acetyl- und Benzoylderivat des Salicylaldehydsemicarbazons binden 2 HCl, das p-Nitrobenzoylderivat aber nur 1 HCl. In mehreren Fällen wurde neben der farblosen, stabilen Form der Semicarbazone eine kleine Menge einer gelben, unbeständigen Form beobachtet; bei mehrfachem Umkrystallisieren der gelben Form wurde aber schließlich immer nur die farblose erhalten. Außer p-Dimethylamino- und p-Nitrobenzaldehydsemicarbazon haben alle Semicarbazone in $^1/_{10\,000}$-n. alkoh. Lsg. ein Absorptionsband mit $1/\lambda = 3500$; enthält die Verb. eine OH-Gruppe, so wird das Band durch $NaOC_2H_5$ zum Rot hin verschoben; in Ggw. von $NaOC_2H_5$ ist das Band der p-Oxyverb. dasselbe, wie das der p-Dimethylaminoverb. in A. Diejenigen Semicarbazone, welche in o-Stellung zur Semicarbazongruppe ein Hydroxyl oder Methoxyl haben, zeigen in konz. H_2SO_4 ein Band mit $1/\lambda =$ ca. 2600.

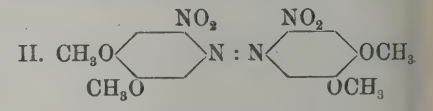
Experimentelles. *p-Tolylaldehydsemicarbazonhydrochlorid*, $C_9H_{11}ON_3 \cdot 1^1/_2HCl$(?), gelb, sintert während des Überleitens von HCl, verliert an der Luft schnell HCl. — *Salicylaldehydsemicarbazondihydrochlorid*, $C_8H_9O_2N_3 \cdot 2HCl$, gelb, unbeständig; Sulfat, $C_8H_9O_2N_3 \cdot H_2SO_4$, strohgelb, zersetzt sich bei 150°, ziemlich beständig. — *o-Methoxybenzaldehydsemicarbazon*, $C_9H_{11}O_2N_3$, farblose Nadeln aus A., F. 215° (Zers.); $C_9H_{11}O_2N_3 \cdot 2HCl$, dunkelorange, ziemlich beständig an der Luft. — *p-Oxybenzaldehydsemicarbazon*, farblose Nadeln aus A., F. 222° (Zers.); nebenbei entsteht eine gelbe Form, die beim Umkrystallisieren in die farblose übergeht; $C_8H_9O_2N_3 \cdot 2HCl$, gelb, unbeständig; $C_8H_9O_2N_3 \cdot H_2SO_4$, gelb. — *p-Methoxybenzaldehydsemicarbazon*, $C_9H_{11}O_2N_3$, farblose Nadeln aus A., F. 209° (Zers.), wl. in Aceton; außerdem entstehen gelbe Prismen, F. 168°, l. in Aceton; $C_9H_{11}O_2N_3 \cdot 2HCl$, orangegelb, unbeständig, schm. während der Darst.; $C_9H_{11}O_2N_3 \cdot H_2SO_4$, braungelb, zers. sich bei 152°, luftbeständig. — *Vanillinsemicarbazondihydrochlorid*, $C_9H_{11}O_3N_3 \cdot 2HCl$, orangegelb, sintert bei 40°, zers. sich bei 78°, sehr unbeständig an der Luft. — *Veratrumaldehydsemicarbazondihydrochlorid*, $C_{10}H_{13}O_3N_3 \cdot 2HCl$, dunkelorangegelb, beginnt bei 90° zu schm., zers. sich bei 130°, unbeständig. — *Piperonalsemicarbazondihydrochlorid*, $C_9H_9O_3N_3 \cdot 2HCl$, orangerot, zers. sich bei 110°, wird an der Luft unter HCl-Verlust gelb. — *2-Oxy-m-methoxybenzaldehydsemicarbazon*, $C_9H_{11}O_3N_3$, farblose Nadeln aus A., F. 225° (Zers.); $C_9H_{11}O_3N_3 \cdot 2HCl$, gelb, F. 158° (Zers.), unbeständig. — *2,3-Dimethoxybenzaldehydsemicarbazon*, $C_{10}H_{13}O_3N_3$, weiße Nadeln aus A., F. 231° (Zers.); $C_{10}H_{13}O_3N_3 \cdot 2HCl$, stumpfgelb.

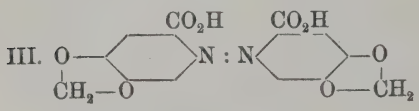
o-Chlorbenzaldehydsemicarbazon, weiße Blättchen aus Methylalkohol, F. 229 bis 230°; $C_8H_8ON_3Cl \cdot HCl$, rahmfarbig, zers. sich bei 203°, unbeständig. — *m-Chlorbenzaldehydsemicarbazon*, weiße Blättchen aus Methylalkohol, F. 230°; Hydrochlorid, farblos, zers. sich bei 198°, unbeständig. — *p-Chlorbenzaldehydsemicarbazon*, Nadeln aus Methylalkohol, F. 232—233°; $C_8H_8ON_3Cl \cdot HCl$, gelblich, zers. sich bei 182°, unbeständig. — *o-Nitrobenzaldehydsemicarbazonhydrochlorid*, $C_8H_8O_3N_4 \cdot HCl$, rahmfarbig, zers. sich bei 212°, unbeständig. — *m-Nitrobenzaldehydsemicarbazonhydrochlorid*, $C_8H_8O_3N_4 \cdot HCl$, rahmfarbig, zers. sich bei 222°, unbeständig. — *p-Nitrobenzaldehydsemicarbazon*, Krystalle aus A., F. 211°; $C_8H_8O_3N_4 \cdot HCl$, rot, zers. sich nicht bis 275°, ziemlich luftbeständig. — *o-Acetoxybenzaldehydsemicarbazon*, $C_{10}H_{11}O_3N_3$, farbloses Pulver aus Aceton, F. 167°; $C_{10}H_{11}O_3N_3 \cdot 2HCl$, dunkelgelb, unbeständig. — *o-Benzoyloxybenzaldehydsemicarbazon*, $C_{15}H_{13}O_3N_3$, farblose Nadeln aus A., F. 195

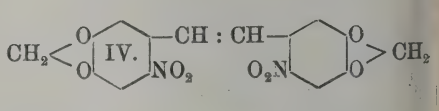
bis 196° (Zers.); $C_{15}H_{13}O_3N_3 \cdot 2HCl$, rahmfarbig, unbeständig. — *2-p-Nitrobenzoyloxybenzaldehyd*, $C_{14}H_9O_5N$, aus Salicylaldehyd und p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin, gelbliche Blättchen aus A., F. 128°. — *Semicarbazon*, $C_{15}H_{12}O_5N_4$, gelbliche Nadeln aus A., F. 218° (Zers.); $C_{15}H_{12}O_5N_4 \cdot HCl$, gelblich, unbeständig an der Luft. — *p-Dimethylaminobenzaldehydsemicarbazonhydrochlorid*, $C_{10}H_{14}ON_4 \cdot 3(4)HCl$, grünlichgelb, sehr unbeständig. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1740—52. Dez. [24/9.] 1915. Glasgow. Royal Technical College. Chem. Abt.) FRANZ.

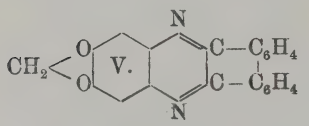
Gertrude Maud Robinson und **Robert Robinson**, *Eine Zersetzung einiger o-Nitromandelsäuren.* Um die Natur des bei der Zers. von 6-Nitro-3,4-methylendioxymandelsäure erhaltenen braunen Stoffes, dem früher die Formel $C_{32}H_{20}O_{16}N_2$ (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1466; C. **1914**. II. 642) gegeben worden war, aufzuklären, wurde 6-Nitro-3,4-dimethoxymandelsäure in Nitrobenzol erhitzt, wobei 4,5,4′,5′-Tetramethoxyazobenzol-2,2′-dicarbonsäure (I.) entsteht. Dieser Stoff liefert beim Nitrieren unter Verdrängung der Carboxyle 2,2′-Dinitro-4,5,4′,5′-tetramethoxyazobenzol (II.), das in saurer Lsg. zu 4,5-Diaminoveratrol reduziert wird. Nitriertes Azoveratrol liefert ebenfalls 4,5-Diaminoveratrol, doch besteht zwischen beiden Prodd. ein Unterschied in der Farbe, der wahrscheinlich durch eine kleine Menge einer isomorphen Beimengung in einem Falle verursacht wird. Aus dem braunen Stoff $C_{32}H_{20}O_{16}N_2$ konnte nun 4,5,4′,5′-Dimethylentetraoxyazobenzol-2,2′-dicarbonsäure (III.) isoliert werden, so daß er als ein Gemisch dieser S. mit einer Verb. $C_{16}H_{10}O_8$ erscheint; die B. der letzteren erklärt sich daraus, daß die Zers. der 6-Nitro-3,4-methylendioxymandelsäure von einer N-Entw. begleitet ist. 6-Nitropiperonylchlorid wird in h. Nitrobenzol ebenfalls in III. verwandelt, während alkoh. KOH 2,2′-Dinitro-4,5,4′,5′-dimethylentetraoxystilben (IV.) erzeugt.

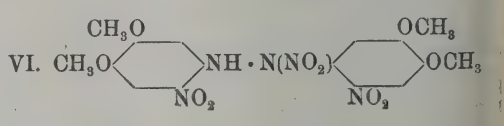










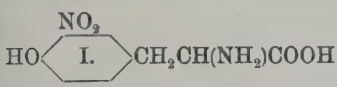


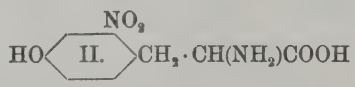
Experimentelles. *6-Nitro-3,4-dimethoxymandelsäure*, $C_{10}H_{11}O_7N$, aus 44 g 6-Nitroveratrumaldehyd in 350 ccm Eg. und 50 g KCN bei 3-tägigem Stehen und Erhitzen des entstandenen Cyanhydrins mit 200 ccm konz. HCl bis zum völligen Auflösen, gelbliche Nadeln aus W., F. 169—172°, wl. in Bzl., Chlf., Ä., l. in Eg., W., A. — *4,5,4′,5′-Tetramethoxyazobenzol-2,2′-dicarbonsäure*, $C_{18}H_{18}O_8N_2$ (I.), aus 10 g 6-Nitro-3,4-dimethoxymandelsäure beim Erhitzen mit 50 ccm Nitrobenzol bis zum Eintritt der Rk., Blättchen aus Eg., F. 274° (Zers.), swl. in organischen Fll. außer h. Nitrobenzol, ll. in wss. Na_2CO_3 mit braungelber Farbe. — *Azoveratrol*, $C_{16}H_{18}O_4N_2$, orange Prismen aus Essigester, F. 182°. — *2,2′-Dinitro-4,5,4′,5′-tetramethoxyazobenzol*, $C_{16}H_{16}O_8N_4$, aus 5 g Azoveratrol in 50 ccm Eg. u. 15 ccm HNO_3 (D. 1,42) oder aus 4,5,4′,5′-Tetramethoxyazobenzol-2,2′-dicarbonsäure beim Verreiben mit 10 Tln. HNO_3, orange oder rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 315° (Zers.); das Prod. der Reduktion mit $SnCl_2$, Sn und konz. HCl gibt mit Phenanthrenchinon

2,3-Dimethoxyphenanthraphenazin, rote Krystalle aus Xylol, F. 259—261°, fluoresciert in Bzl. oder A. stark violett. — *N-2,2'-Trinitro-4,5,4',5'-tetramethoxyhydrazobenzol*, $C_{16}H_{17}O_{10}N_5$ (VI. ?), aus 3 g Azoveratrol, in 10 ccm Eg. aufgeschlämmt, und 40 ccm HNO_3 (D. 1,52), gelbe Nadeln aus Eg., F. 228°, wl., wird durch Zn und alkoh. HCl zu 4,5-Diaminoveratrol reduziert.

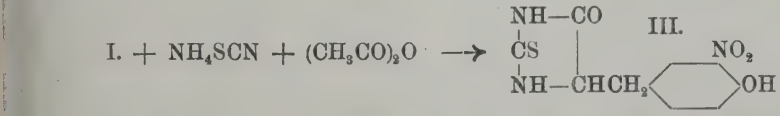
6-Nitrohomopiperonylchlorid, $C_8H_6O_4NCl = CH_2<(O)_2>C_6H_2(NO_2)\cdot CH_2Cl$, aus 20 g Homopiperonylalkohol in 100 ccm Eg. beim Sättigen (0°) mit HCl und Eintragen von 30 ccm HNO_3 (D. 1,42), gelbliche Blättchen aus Methylalkohol, F. 86°, zll. in organischen Fll., ziemlich beständig gegen W.; reizt die Haut stark; beim Kochen in Nitrobenzol entsteht *4,5,4',5'-Dimethylentetraoxyazobenzol-2,2'-dicarbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_8N_2$ (III.), rote Nadeln, F. 270° (Zers.), die auch aus 6-Nitro-3,4-methylendioxymandelsäure beim Erhitzen in Nitrobenzol entsteht, l. in Na_2CO_3. — *2,2'-Dinitro-4,5,4',5'-dimethylentetraoxystilben*, $C_{16}H_{10}O_8N_2$ (IV.), aus 6-Nitrohomopiperonylchlorid u. k. methylalkoh. KOH, braunrote Nadeln aus Nitrobenzol, wird bei 280° dunkel, schm. nicht bis 350°, swl. — *2,2'-Dinitro-4,5,4',5'-dimethylentetraoxyazobenzol*, $C_{14}H_8O_8N_4$, aus 4,5,4',5'-Dimethylentetraoxyazobenzol-2,2'-dicarbonsäure beim Verreiben mit HNO_3, rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 305° (Zers.), nach dem Dunkelwerden bei 295°; das Prod. der Reduktion mit $SnCl_2$, Sn und alkoh. HCl gibt mit Phenanthrenchinon *2,3-Methylendioxyphenanthraphenazin*, $C_{21}H_{12}O_2N_2$ (V.), gelbliche Nadeln aus Eg., F. 305°, fluoresciert in Bzl. blauviolett, das ebenso aus 4,5-Dinitromethylendioxybenzol erhalten wird. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1753—62. Dezember. [13/10.] 1915. Sydney. Univ.) FRANZ.

Treat B. Johnson, *Studien über nitrierte Proteine.* Teil IV. *Die Identifizierung des 3-Nitrotyrosins unter den Produkten, die bei der Hydrolyse von nitriertem Protein entstehen.* (Teil III. S. 147.) INOUYE (Ztschr. f. physiol. Ch. **81**. 82; C. **1913**. I. 330) erhielt durch Nitrieren von Seidenfibroin und nachherige Hydrolyse *Nitrotyrosin* vom F. 215—216° und ein zweites Produkt vom F. 233—234°. JOHNSON u. KOHMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1863; C. **1915**. II. 1008) fanden, daß bei der Nitrierung von Tyrosin ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren I. und II. gebildet wird. Die o-Nitroverb. stellt das Hauptprod. dar. Die Ggw.





beider Prod. ist erwiesen durch die Umwandlung in die entsprechenden Thiohydantoine. Die Verss. INOUYES (l. c.) sind wiederholt, und nur ein Mononitrotyrosin der Konstitution I. erhalten. Die Konstitution des o-Nitrotyrosins ist folgendermaßen erwiesen: Mit Ammoniumthiocyanat in Essigsäureanhydrid resultiert eine Hydantoinkombination, die durch HCl-Hydrolyse in 2-Thio-4(3-nitro-4-oxybenzyl)-hydantoin (III.) übergeht:



Aus den Unterss. folgt, daß freies Tyrosin und Tyrosin gebunden in Protein Fibroin) in gleiche Weise durch HNO_3 angegriffen werden, und daß der Eintritt der Nitrogruppe in o-Stellung zur Phenolgruppe erfolgt.

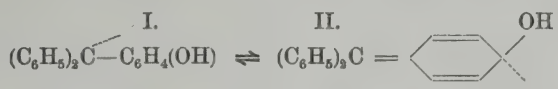
Experimenteller Teil. Zu den Unterss. sind reinste Seidensträhnen verwendet worden. Die Versuchsanordnung von INOUYE ist eingehalten u. es wurde gefunden, daß die Ausfällung mit Phosphorwolframsäure nicht vollständig ist. Die

von INOUYE erhaltenen beiden Nitrotyrosine stellen beide Mononitrotyrosin dar, von denen das niedrig schmelzende unrein ist. Zu eingehenderen Verss. ist folgende Anordnung gewählt: 166 g Seidensträhnen werden in 4 l HNO_3 (D. 1,12) 48 Stdn. suspendiert. Die nitrierte Seide wird mit W. und A. gewaschen und bei 80—90° getrocknet. Ausbeute: 155 g; diese Menge wird mit 462 g konz. H_2SO_4 u. 792 ccm W. 11 Stdn. auf 125° erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich eine schwarze unl. M. aus, unl. in W., l. in Alkali mit schwarzer Farbe, durch SS. wird die melaninartige Substanz in amorphem Zustande ausgefällt. Das Filtrat wird mit $Ba(OH)_2$ versetzt, die farblose Lsg. geht bei Überschuß an Ba-Salz infolge B. von Ba-Tyrosin in Rot über. Die filtrierte Lsg. wird auf 145 ccm zu einem Sirup eingeengt. Nach 8 Tagen ist der Sirup zu einem dicken Magma erstarrt. Durch Filtration erhält man 80 g Krystalle, dieselben werden in 700 ccm W. und 40 ccm konz. H_2SO_4 gelöst und mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Das Filtrat ergibt nach der Behandlung mit $Ba(OH)_2$ durch Einengen und Versetzen mit HCl das *Hydrochlorid des 3-Nitrotyrosins*, $C_9H_{10}O_5N_2 \cdot HCl$. F. 233—235° unter heftiger Zers. Identisch mit dem aus reinem 3-Nitrotyrosin erhaltenen Hydrochlorid. Aus dem Phosphorwolframat des Tyrosins erhält man auf die übliche Weise das *3-Nitrotyrosin*, $C_9H_{10}O_5N_2$. Mehrfach umkrystallisiert. Zers.-Punkt 231°, bei schnellem Erhitzen 233—236°. In der von JOHNSON und KOHMANN (l. c.) angegebenen Weise erhält man durch Einw. von NH_4SCN in $(CH_3CO)_2O$ das gleiche *2-Thio-4(3-nitro-4-oxybenzyl)-hydantoin*, $C_{10}H_9O_4N_3S$, vom F. 238—239° unter Zers., welches Prod. mit dem von diesen beschriebenen völlig übereinstimmt. Es folgt hieraus die Identität der aus reinem Tyrosin und aus Seide erhaltenen Mononitrotyrosine, die somit *3-Nitrotyrosin* darstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2598—2603. Nov. [20/8.] 1915. New Haven, Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Lab.) STEINHORST.

M. Gomberg und **C. S. Schoepfle**, *Über Triphenylmethyl.* XXIV. *Die Additionsverbindungen des Triphenylmethyls mit einigen gesättigten Kohlenwasserstoffen.* Teil XXIII. Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1035; C. **1913**. II. 1304.) Der ungesättigte Charakter des *Triphenylmethyls* folgt aus der Tendenz, spontan mit Verbb. verschiedener Klassen Additionsverbb. zu bilden. Aus den mit Hexan, Heptan, Octan, Decan, Cyclohexan u. Methylcyclohexan angestellten Verss. folgt, daß die B. einer Additionsverb. von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Der wichtigste Faktor ist die Temp., bei welcher die Additionsverb. in die Komponenten zerfällt, von weiterer Bedeutung ist die relative Löslichkeit des Triphenylmethyls in dem KW-stoff. Je höher die Dissoziationstemp. der Additionsverb. ist, um so wahrscheinlicher krystallisiert beim Abkühlen Triphenylmethyl in Form der Additionsverb. aus. Je geringer die Löslichkeit in dem KW-stoff ist, um so leichter beginnt die Krystallisation noch in der Wärme. Mit Hexan ist keine Additionsverb. erhalten. Mit Heptan resultiert eine Additionsverb.; mit Octan ist ein Gemisch von Triphenylmethyl mit wechselnden Mengen der Additionsverb. gebildet. Mit Decan ist einige Male die Additionsverb. erhalten worden, dieselbe stellt eine Kombination des monomolekularen Triphenylmethyls mit dem Lösungsmittel dar. Die Dissoziation des dimolekularen Triphenylmethyls in die monomolekulare Form erfolgt bei 80° im Höchstfalle zu 25% (GOMBERG, Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1166; C. **1914**. II. 388). Decan hat den Kp. 155°; bei dieser Temp. muß Triphenylmethyl in beträchtlicher Menge monomolekular vorkommen. Die Zus. ist demnach $R_3C \cdot C_{10}H_{22}$. Auf Grund der Valenztheorie kann keine Erklärung für die Existenz dieser Additionsverb. gegeben werden. Wahrscheinlich kommt nebenbei in geringerer Menge auch die Additionsverb. $[R_3C]_2 \cdot C_{10}H_{22}$ vor, u. möglicherweise auch die der Zus. $[R_3C]_2 \cdot [C_{10}H_{22}]_2$. Die mit Cyclohexan und Methylcyclohexan erhaltenen Additionsverbb.

sind normal und haben die Zus. $[R_3C]_2 \cdot X$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2569 bis 2574. November. [26/8.] 1915. Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) STEINHORST.

M. Gomberg und **R. L. Jickling**, *Über Triphenylmethyl.* Teil XXV. *Über die Herstellung von p-Oxytriphenylcarbinol und über Versuche, das entsprechende Triarylmethyl zu isolieren.* (Teil XXIV. s. vorst. Ref.) Die Unterss. sind angestellt, um den bemerkenswerten tautomerisierenden Einfluß der OH-Gruppe der Carbinole und ihrer Salze zu untersuchen. Es tritt die Frage auf, ob *p-Oxytriphenylmethyl* in zwei Formen in Lsg. existiert, oder ob eine feste, farblose Form gebildet wird, ferner ob das freie Radikal in fester Form, wie es für das entsprechende Carbinol der Fall ist, in zwei desmotropen Formen I. u. II. vorkommt, oder ob die chinoide Form die in festem Zustande einzig existierbare Form ist?



p-Oxytriphenylmethyl läßt sich auf ziemlich einfachem Wege aus Benzophenonchlorid und Bzl. mittels der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. herstellen bei Verwendung von CS_2 als Lösungsmittel. Phenol wirkt ohne Katalysator u. ohne Lösungsmittel auf Benzophenon bei Zimmertemp. ein, diese Kondensation verläuft stufenweise. Es sind unter verschiedenen Bedingungen: *Diphenoxydiphenylmethan*, *p-Oxytriphenylcarbinol* u. *Di-p-oxytetraphenylmethan* erhalten. Zur Herst. von *Benzophenonchlorid* ist die von BOESEKEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **24**. 1; C. **1905**. I. 1248) angegebene Methode abgeändert worden. In einem weithalsigen 2 l-Kolben werden zu einer Suspension von 135 g (1 Mol.) fein verteiltem $AlCl_3$ in 300 ccm CS_2 innerhalb einer halben Stunde ein Gemisch von 156 g (2 Mol.) Bzl. im gleichen Vol. CCl_4 gegeben. Bei einer Temp. unter 30° bleibt das Gemisch bis zum nächsten Tage stehen. Durch Eiswasser und HCl wird zers. Durch Einengen u. Dest. im Vakuum, sowie Rektifikation im Vakuum über $AlCl_3$ erhält man reines Benzophenonchlorid. — *Diphenoxydiphenylmethan.* Geschm. Phenol wird langsam zu einer Auflösung der gleichen Menge Benzophenonchlorid in dem zehnfachen Volumen Bzl. bei ca. 50° gegeben. Die gebildete HCl wird durch einen langsamen Luftstrom entfernt, wodurch die Zers. der gebildeten Verb. erreicht wird. Durch Konzentration der Lsg. und Zusatz von PAe. erhält man Büschel weißer Nadeln aus A., F. 132°. Die von WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2554; C. **1911**. II. 1451) beschriebene Verb. ist mit dieser identisch. Der Rk.-Verlauf ist folgender:

$$(C_6H_5)_2CCl_2 + 2\,C_6H_5OH \longrightarrow (C_6H_5)_2C\!<\!\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + 2\,HCl.$$

p-Oxytriphenylcarbinol resultiert in analoger Weise bei Ggw. von S. Geschm. Phenol (3—4 Mol.) u. Benzophenonchlorid (1 Mol.) werden unter $CaCl_2$-Verschluß durch Schütteln in Rk. gebracht (Temp. 20—25°). Nach 10 Stdn. wird mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wird mit 5%ig. Alkali behandelt, durch Ausäthern wird gebildetes Benzophenon entfernt. Durch Einleiten von CO_2 resultiert aus der alkal. Lsg. ein Gemisch des Carbinols mit Dioxytetraphenylmethan in Form einer bald körnig werdenden Paste. Durch Verwendung von 6 ccm A. pro Gramm des erhaltenen Gemisches gelingt die Lsg. des Carbinols. Vor dem Filtrieren ist der alkoh. Lsg. eine konz. Zuckersiruplsg. zuzusetzen. Das Carbinol wird durch Zusatz weniger Tropfen W. u. NH_4OH ausgefällt. Aus Bzl. schöne Krystalle. Die Menge des Nebenprod. ist sehr gering. Durch intramolekulare Umlagerung des

Diphenoxydiphenylmethans wird der Monophenyläther, $(C_6H_5)_2C<^{C_6H_4OH}_{OC_6H_5}$, gebildet, aus welchem durch HCl-Einw. das Chlorid des p-Oxytriphenylcarbinols gebildet wird, welches in der Hauptsache in der chinoiden Form existiert:

$$(C_6H_5)_2 \cdot C<^{C_6H_4OH}_{Cl} \rightleftharpoons (C_6H_5)_2C = C_6H_4<^{OH}_{Cl}.$$

Durch Hydrolyse resultiert das Carbinol.

Durch Erwärmen von Benzophenonchlorid mit Phenol wird *Di-p-oxytetraphenylmethan* erhalten. Aus Eg. glänzende, weiße Flocken oder Nadeln vom F. 286° (unter Zers.). Die Verb. bildet ein Diacetylderivat. Die gleiche Verb. erhält man durch Erwärmen von Diphenoxydiphenylmethan mit HCl auf 50°, sowie durch Einw. von HCl auf p-Oxytriphenylcarbinol und Phenol auf 50°. Der Rk.-Verlauf ist folgender:

$$(C_6H_5)_2C = C_6H_4<^{OH}_{Cl} + C_6H_5OH \longrightarrow (C_6H_5)_2C<^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}$$

$$(C_6H_5)_2C<^{OC_6H_5}_{OC_6H_5} \xrightarrow{HCl} (C_6H_5)_2C<^{C_6H_4OH}_{OC_6H_5} \xrightarrow{HCl} (C_6H_5)_2C<^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}.$$

Die Herst. des freien Radikals *p-Oxytriphenylcarbinol* auf dem üblichen Wege aus dem Chlorid gelingt nicht. Mit molekularem Ag wird anstatt Cl HCl abgespalten unter B. von *Fuchson*. Es sind zur Herst. des freien Radikals Verss. angestellt, durch Schutz oder Änderung der OH-Gruppe zu demselben zu gelangen, gemäß dem Schema:

$$(C_6H_5)_2 = C<^{Cl}_{C_6H_4OR} \xrightarrow{Ag} (C_6H_5)_2 = C{-}C_6H_4OR \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2 = C{-}C_6H_4OH,$$

wo R = CH_3, $COCH_3$ oder COC_6H_5 ist. Zuerst sind als Schutz die Carbalkoxygruppen verwendet, die Emil Fischer bei der Unters. der Tannine angewendet hat. — *p-Carbäthoxytriphenylcarbinol*, $C_2H_5O \cdot CO \cdot OC_6H_4(C_6H_5)_2COH$. 14 g p-Oxytriphenylcarbinol werden in 55 ccm n. NaOH gel. und eine beträchtliche Menge Eis hinzugegeben. Unter heftigem Rühren werden 6 g (1,1 Mol.) Chlorkohlensäureester hinzugefügt. Der körnige Nd. wird abfiltriert u. nach dem Trocknen aus A. unter Wasserzusatz umkrystallisiert. Ll. in Bzl., Ä. etc., aus demselben durch Zusatz von PAe. ausfällbar. Weiße Nadeln vom F. 119°. — Durch HCl-Einw. auf das Carbinol in Bzl. in Ggw. von $CaCl_2$ resultiert *p-Carbäthoxytriphenylcarbinolchlorid*, $C_{22}H_{19}O_3Cl$. Durch PAe.-Zusatz zu der konz. benzolischen Lsg. resultieren weiße Krystalle, die mit Ä. + PAe. gewaschen werden, F. 98°. — *p-Carbäthoxytriphenylmethylperoxyd*, $C_{44}H_{38}O_6$. B. durch Behandeln des Chlorids in Bzl. mit molekularem Ag. Nach einigen Stunden hat das Chlorid eine dunkle, kirschrote Färbung angenommen. Bei Ggw. von Luft verschwindet die Färbung. Durch Verdunsten der Benzollsg. und Waschen des Rückstandes mit Ä. resultiert eine geringe Menge des Peroxyds aus Bzl., F. 171°. In besserer Ausbeute erhält man das Peroxyd durch Kochen des Chlorids mit Ag in Bzl. u. Durchleiten von trockener Luft. Das Peroxyd ist wl. in Bzl. u. unl. in Ä. Durch Erwärmen der Peroxydlsg. mit Eg. und H_2SO_4 (1 : 4) erhält man p-Carbäthoxytriphenylcarbinol, durch Erwärmen mit Na-Äthylat oder KOH oder BaOH in Methylalkohol resultiert p-Oxytriphenylcarbinol. n. Alkalilsg. in W. wirkt auf das Peroxyd nicht ein.

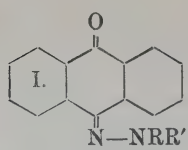
Isomerisation des freien Radikals. Die B. des Peroxyds beweist einwandsfrei die B. des freien p-Carbäthoxytriphenylmethyls als erstes Prod. Das freie Radikal existiert nur zeitweilig und wird durch die Isolierungsverss. meist umgewandelt. Beim Kochen des Chlorids mit Ag in Bzl. für mehrere Stunden erfolgt eine Um-

wandlung in eine farblose, träge Modifikation. Dies Prod., $C_{22}H_{19}O_3$, stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, unl. in Ä., wl. in h. Bzl. oder Eg., F. ca. 280°. Aus der Mol.-Gew.-Best. folgt, daß die vorliegende Isomere dimolekular ist. Durch Abänderung der Versuchsanordnung konnte keine andere Verb. als diese Metamere des freien Radikals erhalten werden. Acetoxy- u. Benzoxytriphenylmethylchlorid verhalten sich analog, sie ergeben ebenfalls durch Isomerisation stabile Metamere des freien Radikals. — *p-Benzoxytriphenylcarbinol.* B. aus 14 g p-Oxytriphenylcarbinol in überschüssigem n. NaOH u. 14 g Benzoylchlorid. Kleine Krystalle aus Eg., F. 132°. — *p-Benzoxytriphenylcarbinolchlorid*, $C_{26}H_{19}O_2Cl$. B. aus dem Carbinol und HCl in Bzl. bei Ggw. von $CaCl_2$. Durch PAe. weiße Krystalle vom F. 105°. — *p-Benzoxytriphenylmethylperoxyd*, $C_{52}H_{38}O_6$. Mit Ag resultiert aus dem Chlorid zunächst das freie Radikal mit tiefroter Farbe. Durch Einengen resultiert die Isomere des freien Radikals und das Peroxyd. Letzteres wl. in Bzl., unl. in Ä., F. 167° unter Zers. Durch Eg. + H_2SO_4 zu p-Benzoxytriphenylcarbinol hydrolysierbar. Wird die Rk. in der Wärme ausgeführt, so resultiert die farblose Isomere des freien Radikals, $C_{52}H_{38}O_4$. Aus Eg., F. 266—269°. — *p-Acetoxytriphenylcarbinol.* 20 g p-Oxytriphenylcarbinol werden mit 50 g Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. gekocht. Aus Eg. umkrystallisiert. — *p-Acetoxytriphenylcarbinolchlorid*, $C_{21}H_{17}O_2Cl$. B. auf die übliche Weise. Weiße Nadeln vom F. 88°. Sll. in Bzl. u. Ä., swl. in PAe. — *p-Acetoxytriphenylmethylperoxyd*, $C_{42}H_{34}O_6$. B. durch Einw. von Ag und O auf das Chlorid in Lsg. Aus Bzl. und Ä., F. 172°. Leicht hydrolysierbar zu dem entsprechenden Carbinol. Das Acetoxypolymere resultiert auf dem gleichen Wege wie die oben beschriebenen zwei Polymeren aus dem freien Radikal. Weißes, amorphes Pulver, nach der Reinigung F. 255—270° unter Zers. — *p-Carbäthoxytriphenylmethyläther*, $C_{44}H_{38}O_7$. B. aus 10 g p-Carbäthoxytriphenylcarbinolchlorid, 30 g Quecksilberoxyd in 50 ccm Bzl. durch Schütteln bei Zimmertemp. für die Dauer eines Monats. Nach der Filtration wird eingeengt; durch Zusatz von PAe. resultiert eine gelbe Krystallmasse, aus Bzl. und absol. Ä. weiß vom F. 219°. Der Äther ist leicht hydrolysierbar; durch kochenden Eg. oder in A. mit wenig H_2SO_4 erwärmt, erfolgt Umwandlung in das Carbinol. Als Regel gilt, daß die Carbäthoxygruppe leicht durch k. Alkali oder NH_4OH entfernt wird, Aceton oder Pyridin wird zur Erhöhung der Löslichkeit, falls nötig, zugefügt (vgl. Emil Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3257; C. **1913**. II. 2126). Es gelang nicht, aus dem Ä. nur die Carbäthoxygruppe unter B. des p-Oxyäthers abzuspalten, es tritt Hydrolyse zum p-Oxytriphenylcarbinol ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2575—91. November. [26/8.] 1915. Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.)

Steinhorst.

L. Omarini, *Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Anthranol.* Vf. hat einige neue Glieder aus der Reihe der *Anthrachinonmonoarylhydrazone* durch Einw. von Diazoniumsalzen auf *Anthranol* dargestellt. Die erhaltenen Verbb. werden von verd. SS. leicht in Anthrachinon und das entsprechende Hydrazin gespalten. Sie entstehen auch, jedoch schwieriger und mit schlechterer Ausbeute, bei der Einw. des Hydrazins auf *Dibromanthron.* Es sind gelbe bis rote, gut krystallisierende Körper, die sich in wss., alkoh. Alkalien mit intensiv blauer, in Schwefelsäure mit graublauer, beim Stehen weinrot werdender Farbe lösen. Sowohl diese Hydrazone als auch ihre N-Methylderivate werden durch äth. Salpetersäure in Anthrachinon und das betreffende Hydrazin(nitrat) gespalten. Die N-Methylderivate sind in wss., alkoh. Alkalien unl. In Schwefelsäure lösen sie sich mit grüner, schnell gelb werdender Farbe.

Experimentelles. *Anthrachinon-o-tolylhydrazon*, $C_{21}H_{16}ON_2$ (I. R = H; R′ = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus Anthranol u. Toluol-o-diazoniumchlorid bei Ggw. von über-



schüssigem Kali. Rote Blättchen aus Chlf. und A. oder aus Toluol, F. 151—152°, wl. in A., ll. in h. Toluol, Chlf. und Bzl. — *Anthrachinonmethyl-o-tolylhydrazon*, $C_{22}H_{18}ON_2$ (I. R = CH_3; R' = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat und Alkali. Granatrote Prismen aus A., F. 126°, zll. in h. A., ll. in Chlf., Bzl. und Toluol. — *Anthrachinon-p-tolylhydrazon*, $C_{21}H_{16}ON_2$ (I. R = H; R' = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Analog der o-Verb. Granatrote Blättchen aus Chlf. + A. oder aus Toluol, F. 173°, wl. in A. und Ä., ll. in h. Chlf., Bzl. und Toluol. — *Anthrachinonmethyl-p-tolylhydrazon*, $C_{22}H_{18}ON_2$ (I. R = CH_3; R' = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat und Alkali. Rote Blättchen aus absol. A., F. 179°, zll. in h. A., sll. in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. — *Anthrachinon-as-m-xylylhydrazon*, $C_{22}H_{18}ON_2$ [I. R = H; R' = $C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$]. Aus Anthranol und as-m-Xyloldiazoniumchlorid und Alkali. Orangerote Blättchen, F. 170—171°, wl. in A. + Ä., ll. in Chlf., Bzl. und Toluol. — *Anthrachinon-p-chlorphenylhydrazon*, $C_{20}H_{13}ON_2Cl$ (I. R = H; R' = C_6H_4Cl). Gelbe, prismatische Nadeln, F. 201—202°. Löslichkeit wie bei vorstehender Verb. — *Anthrachinonmethyl-p-chlorphenylhydrazon*, $C_{21}H_{15}ON_2Cl$ (I. R = CH_3; R' = C_6H_4Cl). Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat und Alkali. Rote Blättchen mit grünem Metallglanz aus absol. A., F. 203°, zll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — *Anthrachinon-α-naphthylhydrazon*, $C_{24}H_{16}ON_2$ (I. R = H; R' = $C_{10}H_7$). Granatrote Blättchen aus Toluol oder prismatische Nadeln aus absol. A., F. 155°. — *Anthrachinonmethyl-α-naphthylhydrazon*, $C_{25}H_{18}ON_2$ (I. R = CH_3; R' = $C_{10}H_7$). Granatrote, prismatische Krystalle aus absol. A., F. 158—160° nach vorheriger Erweichung, ll. in A., Ä. und anderen Lösungsmitteln. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 304—12. 18/10. [29/7.] 1915. Turin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Cesare Finzi, *Arsenhaltige Säurederivate des Thiophens.* (I. Mitteilung.) Wegen ihrer großen therapeutischen Wichtigkeit sind arsenhaltige Derivate der aromatischen Reihe zahlreich untersucht worden. Die untersuchten Körper gehören aber alle der Benzolreihe an, während andere Kerne bisher kaum in arsenhaltige Derivate übergeführt worden sind. Vf. hat daher geprüft, inwieweit sich die neuen synthetischen Methoden zur Verknüpfung von Arsensäure mit aromatischen Radikalen zur Herst. arsenhaltiger Derivate des Thiophens verwenden lassen. Verss. mit der BÉCHAMP-EHRLICHschen Methode der Einw. von Arsensäure auf primäre aromatische Amine verliefen in der Thiophenreihe ergebnislos, wahrscheinlich wegen der außerordentlichen Zersetzlichkeit des Aminothiophens. Auch die BARTsche Methode der Einw. von Alkaliarseniten auf die Diazoverbb. lieferte kein besseres Ergebnis. Dagegen führte die Methode von MICHAELIS (LIEBIGS Ann. **320**. 271; C. **1902**. I. 917) der Einw. von Arsentrichlorid auf Arylquecksilberverbb. zum Ziel.

Durch Einw. von Arsentrichlorid auf das *Quecksilberdithienyl* von STEINKOPF und BAUERMEISTER (LIEBIGS Ann. **403**. 61; C. **1914**. I. 1763) wurde glatt *Thiophen-α-arsenchlorür* erhalten, das mit Wasserstoffsuperoxyd in *Thiophen-α-arsinsäure* übergeht. Als Nebenprod. entsteht in kleinerer Menge *α,α-Dithiophenarsinsäure*. Noch bequemer ist es, an Stelle des Quecksilberdithienyls nach dem Vorgange von ROEDER u. BLASI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2748; C. **1914**. II. 1304) das Thienylquecksilberchlorid zu verwenden.

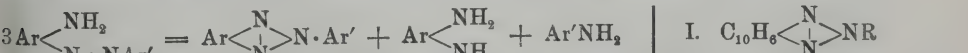
Experimenteller Teil. *α-Thienylquecksilberchlorid*, $C_4H_3S \cdot HgCl$. Aus Thiophen in A. mit gesättigter Sublimatlsg. u. Natriumacetatlsg. Große Schuppen, F. 183°. — *α-Thiophenarsinsäure*, $C_4H_3S \cdot AsO_3H_2$. Die aus Quecksilberthionylchlorid und Arsentrichlorid erhaltene, vom $HgCl_2$ abgesaugte Fl. wird in starker

Natronlauge gelöst und bis zur starken Sauerstoffentw. mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Nadeln aus W., F. 135,5° bei nicht zu langsamer Erhitzung. Bei höherer Temp. wird die M. unter Gasentw. wieder fest und bleibt bis gegen 300° unverändert, zll. in W., A., Essigester u. Aceton, swl. in Ä., Chlf. u. PAe. Geht beim Erhitzen auf 105—108° oder allmählich beim Kochen mit Bzl. in das *Anhydrid der α-Thiophenarsinsäure*, $C_4H_3S \cdot AsO_2$, über. Dasselbe löst sich langsam in k., schnell in h. W. unter Rückbildung der S. Die α-Thiophenarsinsäure wird von schwefliger S. zu *Thiophenarsenoxyd*, $C_4H_3S \cdot AsO$, reduziert. Weißes Pulver, unl. in W., l. in starken Alkalien. Dasselbe wird durch Natriumhydrosulfit weiter zu *Arsothiophen*, $C_4H_3S \cdot As : As \cdot C_4H_3S$, reduziert. — Salze der α-Thiophenarsinsäure: $NaH \cdot C_4H_3SAsO_3$. Rhombische Schuppen, sll. in W. — $Mg \cdot C_4H_3SAsO_3$. Weißer, krystallinischer Nd. — $Ba(H \cdot C_4H_3SAsO_3)_2$. Weißer, krystallinischer Nd., l. in k. W., weniger l. in h. W. Geht beim Kochen mit NH_3 in das unl. neutrale Ba-Salz über. — $Ag_2C_4H_3SAsO_3$. Amorpher, weißer Nd., l. in SS. und in Ammoniak. — *α,α-Dithiophenarsinsäure*, $(C_4H_3S)_2AsO_2H$. Entsteht als Nebenprod. bei der Darst. der Thiophenarsinsäure. Prismatische Nadeln aus W., F. 172°, zwl. in k. W., l. in A., unl. in Ä. u. Bzl. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 280—90. 18/10. [15/7.] 1915. Parma. Inst. f. Pharmazeut. Chemie d. Univ.) Posner.

C. Finzi und **Vittoria Furlotti**, *Arsenhaltige Säurederivate des Thiophens.* II. Mitteilung. (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Vff. haben einige Derivate der im vorstehenden Ref. beschriebenen Arsinsäuren dargestellt. *α-Nitrothiophen-α-arsinsäure*, $C_4H_4O_5NSAs$ (I.). Aus α-Thiophenarsinsäure mit einer k. Mischung von

rauchender Salpetersäure u. konz. Schwefelsäure. Kleine Prismen aus W., F. bei schnellem Erhitzen 194° unter Anhydrisierung. Bei langsamem Erhitzen schm. die Verb. bis 250° nicht; wl. in k. W., unl. in Chlf. und Ä., l. in sd. Eg. A. und W. Die Lsg. in Alkalien färbt sich gelb u. beim Stehen oder schneller beim Erhitzen rot. — *α-Aminothiophen-α-arsinsäure*, $C_4H_6O_3NSAs$ (II.). Aus vorstehender S. in Methylalkohol mit Natriumamalgam oder mit Natriumhydrosulfit. Blättchen, F. 194° unter völliger Zers.; swl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in sd. Eg. Läßt sich diazotieren. — $C_4H_6O_3NAs,HCl$. Krystallinische M., unl. in Ä., l. in W. und A. — *α-Acetylaminothiophen-α-arsinsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_4H_2S \cdot AsO_3H_2$. Weiße Prismen aus W. F. bei schnellem Erhitzen 134° unter Zers.; bei langsamem Erhitzen schm. die Verb. bis 200° nicht; ll. in h. W., sll. in A. u. Eg. — *α-Dinitrodithiophen-α-arsinsäure*, $C_8H_5O_8N_2S_2As$ (III.). Aus α,α-Dithiophenarsinsäure mit einem K-Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure. Gelbliche, amorphe oder mikrokrystallinische Substanz; unl. in sd. W. und in den üblichen Lösungsmitteln, etwas l. in sd. Eg., ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. F. 287° unter Schwärzung und Zers. Die alkal. Lsg. färbt sich beim Erhitzen rotbraun. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 290—98. 18/10. [15/7.] 1915. Parma. Inst. f. Pharmazeut. Chemie d. Univ.) Posner.

F. Elter, *Über zwei neue N-Arylnaphthylentriazole.* Osotriazole (Pyrro-α,α-diazole) entstehen leicht durch Erwärmen von o-Aminoazoverbb. nach der Gleichung:



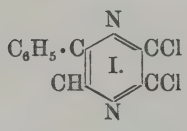
Nach dieser Rk. hat Vf. zwei neue Naphthylentriazole dargestellt.

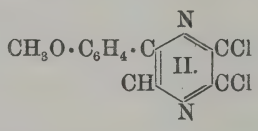
Experimentelles. *as-m-Xylylazo-β-naphthylamin*, $C_{18}H_{17}N_3$. Aus as-m-Xyloldiazoniumchlorid und β-Naphthylamin. Hellrote Blättchen aus Chlf. u. A., F. 126°; zll. in A., ll. in Chlf. u. Bzl., zwl. in Lg. und PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv weinroter Farbe. Liefert beim Erwärmen *as-m-Xylylnaphthylentriazol*, $C_{18}H_{15}N_3$ [I. R = $C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$]. Farblose Blättchen aus A., F. 85°, l. in A. (Die alkoh. Lsg. zeigt starke violette Fluorescenz, wahrscheinlich infolge von Verunreinungen.) L. in w. Ä. und PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit gelbgrüner Farbe. — *α-Naphthylazo-β-naphthylamin*, $C_{20}H_{15}N_3$. Aus α-Naphthyldiazoniumchlorid und β-Naphthylamin in A. Weinrote, metallisch grün glänzende Nadeln aus Chlf. und A., F. 154°, ll. in Chlf. und A., wl. in PAe. und Lg. Intensiv weinrot l. in konz. H_2SO_4. Liefert beim Erwärmen *N-α-Naphthylnaphthylentriazol*, $C_{20}H_{13}N_3$ (I. R = $C_{10}H_7$). Farblose Nadeln aus A. und Eg., F. 163°; ll. in h. Eg., zwl. in A. und PAe. Die alkoh. Lsg. zeigt violette Fluorescenz. Gelblich l. in konz. H_2SO_4. — *m-Tolylazo-β-naphthylamin*, $C_{17}H_{15}N_3 = C_{10}H_6(NH_2)N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Aus m-Toluoldiazoniumchlorid u. β-Naphthylamin in A. Orangerotes Pulver aus A., F. 89°; l. in Chlf., zwl. in A. und PAe. Weinrot l. in konz. H_2SO_4. Das entsprechende Triazol konnte nicht isoliert werden. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 312—16. 18/10. 1915. Turin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

St. Minovici und **V. Th. Bențe**, *Über eine Synthese der Diazine und von neuen Derivaten des Chlorals und Bromals.* Chloral und Bromal kondensieren sich in äth. Lsg. mit Phenylaminoacetonitril u. Anisaldehydcyanhydrinnitril unter Austritt von H_2O und HCl, bezw. HBr zu p-Diazinen im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot NH_2 + CCl_3\cdot CHO = H_2O + HCl + C_{10}H_6N_2Cl_2$$

Wahrscheinlich entsteht als Zwischenprod. das Imidazol, $C_6H_5\cdot\overline{C:CH\cdot N:C(CCl_3)}\cdot NH$, worauf ein Chloratom mit dem H der NH-Gruppe als HCl austritt, und schließlich eine molekulare Umlagerung zum p-Diazin unter Wanderung eines Chloratoms stattfindet. — Zur Darst. des *Phenylaminoacetonitrils* sättigt man eine Lsg. von 50 g Mandelsäurenitril in 50 ccm absol. A. unter Eiskühlung mit NH_3-Gas, läßt das Prod. 24 Stdn. in einer gut verschlossenen Flasche im Eis-Kochsalzgemisch stehen, saugt die citronen- bis orangegelbe Krystallmasse ab, wäscht mit Lg. u. krystallisiert aus k. Chlf. um. Ausbeute 80%. — *Verb.* $C_{10}H_6N_2Cl_2$ (I.), aus äquimolekularen Mengen von Chloral- u. Phenylaminoacetonitril in äth. Lsg., längliche, zarte, goldgelbe, grünlich reflektierende Krystalle aus A., F. 102°, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Die Krystalle werden durch alkoh. Natron- oder Kalilauge erst grün, dann blau, sodann violett und braun gefärbt; beim Ansäuern der gefärbten Lsg. durch Mineralsäuren entsteht eine in Ä. l., intensiv rötliche Färbung.





Verb. $C_{11}H_8ON_2Cl_2$ (II.), aus Chloral und *Anisaldehydcyanhydrinnitril* in äth. Lsg., dunkelgelbe Krystallbüschel aus Chlf., F. 144°. — *Verb.* $C_{10}H_6N_2Br_2$, aus Bromal und Phenylaminoacetonitril in äth. Lsg., gelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 120°. — *Verb.* $C_{11}H_8ON_2Br_2$, aus Bromal u. Anisaldehydcyanhydrinnitril in äth. Lsg., F. 160°. (Buletinul de Chimie **17**. 161—71. Okt.—Dez. 1915. Bukarest. Analyt. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Lodovico Mungioli, *Über einige neue Pyridazinone* (*Ketotetrahydropyridazine*). Aus der Gruppe der Pyridazinone, die aus den Hydrazonen der γ-Ketosäuren durch Wasserabspaltung entstehen, hat Vf. einige neue Verbb. dargestellt, und zwar aus-

gehend von der *Lävulinsäure* und von der *Benzoylpropionsäure* unter Verwendung verschiedener Arylhydrazine.

I.

Experimentelles. *1-o-Tolyl-3-methylpyridazinon*, $C_{12}H_{14}ON_2$ (I. R = CH_3; R′ = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus dem o-Tolylhydrazon der Lävulinsäure bei 160—170°. Farblose Prismen, F. 65°, Kp. 330—340° unter Zers., sll. in A., l. in Ä., wl. in h. W. — *o-Tolylhydrazon der Lävulinsäure.* Farblose Prismen aus Bzl., F. 117°; zers. sich an der Luft. — *p-Tolylhydrazon der Lävulinsäure.* Farblose Prismen aus Bzl., F. 93—95°. Liefert beim Erhitzen *1-p-Tolyl-3-methylpyridazinon*, $C_{12}H_{14}ON_2$ (I. R = CH_3; R′ = $C_6H_4 \cdot CH_3$.) Blättchen, F. 59°; sll. in A. und Ä., wl. in sd. W. — *1-as-m-Xylyl-3-methylpyridazinon*, $C_{13}H_{16}ON_2$ [I. R = CH_3; R′ = $C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$]. Prismatische Tafeln, F. 81°; sll. in A., Ä., Bzl., unl. in sd. W. — *1-s-Pseudocumyl-3-methylpyridazinon*, I. R = CH_3; R′ = $C_6H_2(CH_3)_3^{3,4,5}$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln, F. ca. 72°. — *o-Tolylhydrazon der β-Benzoylpropionsäure.* Öl. Liefert beim Erhitzen *1-o-Tolyl-3-phenylpyridazinon*, $C_{17}H_{16}ON_2$ (I. R = C_6H_5; R′ = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Farblose, prismatische Nadeln, F. 118°; sll. in h. A. — *1-m-Tolyl-3-phenylpyridazinon*, $C_{17}H_{16}ON_2$ (I. R = C_6H_5; R′ = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Blättchen, F. 84°; sll. in A. u. Ä. — *1-p-Tolyl-3-phenylpyridazinon*, $C_{17}H_{16}ON_2$ (I. R = C_6H_5; R′ = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Farblose, prismatische Nadeln, F. 119°; ll. in h. A. und Ä. — *1-as-m-Xylyl-3-phenylpyridazinon*, $C_{18}H_{18}ON_2$ [I. R = C_6H_5; R′ = $C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$]. Farblose Prismen, F. 138°; l. in A., Ä. und Bzl. — *1-s-Pseudocumyl-3-phenylpyridazinon*, $C_{19}H_{20}ON_2$ [I. R = C_6H_5; R′ = $C_6H_2(CH_3)_3^{2,4,5}$]. Prismatische Nadeln, F. 130°, l. in A. u. Ä. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 299—304. 18/10. [29/7.] 1915. Turin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Adolf Oswald, *Notiz über Jodeiweiß.* Künstlich jodierte Eiweißkörper sind meist von hellbraungelber oder gelblicher Farbe. Jodiert man im Kältegemisch ohne Überschuß von Jod, so erhält man leicht schneeweiße Prodd. Vf. beschreibt ein Verf., durch das er ein schneeweißes Prod. von *Jodcasein* erhielt. Casein wird in alkal. Lsg. bei 0° mit einer auf gleicher Temp. abgekühlten wss. Lsg. von Jod in KJ allmählich versetzt, bis nach kurzem Stehen gerade ein Überschuß von J mit Stärke nachweisbar ist. Nach 1 Stde. ist der Jodüberschuß verschwunden. Alsdann wird in Pergamentschläuchen im Eisschrank dialysiert, bis das Dialysat kein ionisiertes Jod mehr zeigt, u. darauf der Schlauchinhalt mit verd. CH_3COOH gefällt. Das Prod. ist reinweiß. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 351—52. 23/11. [1/11.] 1915. Zürich.) PFLÜCKE.

Physiologische Chemie.

Geo. D. Beal und **C. K. Beebe**, *Das Samenöl des wilden Weines, Vitis riparia.* Die getrockneten Kerne des wilden Weines liefern bei der Extraktion mit PAe. 19,38% eines grünlichbraunen, scharf riechenden Öles vom Geschmack des Ricinusöles mit folgenden Konstanten: D.^{15} 0,9425, n_D^{15} 1,4781, VZ. 184,8, Jodzahl 76,47, AZ. 61,29, Neutralisationszahl der Gesamtfettsäuren 173,4. Die SS. bestehen aus 95% fl. SS. mit einer Jodzahl von 91,8 und 5% festen SS. mit einer Jodzahl von 3,12 u. dem Mol.-Gew. von 268,6. Die festen SS. scheinen sich aus 64,28% Palmitinsäure und 35,72% Stearinsäure, die fl. SS. aus 44% Ölsäure u. Ricinolsäure und 56% Linolsäure zusammenzusetzen. Das Öl gehört zur Ricinusölgruppe. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1054. Dezember. [31/3.*] 1915. Urbana. Lab. f. organ. Analysen d. Univ. f. Illinois.) GRIMME.

Francis D. Dodge und **Alfred E. Sherndal**, *Über die Bestandteile des Zimtöles.* Exakte Unters. des Öles von Cinnamomum cassia ergaben, daß es 0,5% in verd. Alkali l. Anteile enthält, welche zu 25% aus Salicylaldehyd, zu 60% aus Cumarin u. zu 8—10% aus Zimtsäure bestehen. Außerdem gelang der Nachweis von geringen Spuren Salicylsäure. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1055—56. Dez. [28/5.] 1915. Bayonne. New Jersey. Lab. d. Dodge u. Olcott Co.) Grimme.

E. Winterstein und **F. Wünsche**, *Über einige Bestandteile der Maiskeime.* Unterss. über die chemische Zus. des Embryos des Maiskornes hatten folgendes Ergebnis: Der N-Gehalt der Maiskeime ist wesentlich niedriger als bei Weizenembryonen, dementsprechend auch der Eiweißgehalt. Bei der Hydrolyse des Eiweißes wurden die bekannten Aminosäuren Alanin, Leucin etc. erhalten, daneben eine Asparaginsäure von abweichenden Eigenschaften. Weiter enthalten die Maiskeime eine größere Menge wasserlöslicher Eiweißkörper, sowie eine kleine Menge Globuline. Im Gegensatz zu den Weizenembryonen konnte aus Maiskeimen keine Nucleinsäure isoliert werden. Der Fettgehalt ist ca. 4-mal so groß als derjenige der Weizenkeime. Das Fett enthält Glyceride fester und flüssiger Fettsäuren, daneben *Sitosterin* und *Phosphatide*. Vermutlich kommt in den Maiskeimen ein Glucosid vor; es konnte Pentose nachgewiesen werden, welche bei der Autolyse wohl aus einem Pentosid abgespalten worden ist. Außerdem besitzen die Maiskeime einen ansehnlichen Gehalt an *Inositphosphorsäure*. Die Zus. der Maiskeime weicht von derjenigen der Weizenkeime besonders darin ab, daß in den Weizenkeimen verschiedene krystallisierbare N-Verbb. (Eiweißabbauprodd.) in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten sind, welche in den Maiskeimen nicht aufgefunden werden konnten. So wurde in den Maiskeimen kein Arginin u. nur Spuren von Glutamin nachgewiesen. Das Vorhandensein von *Guanidin* überraschte insofern, da dasselbe in Weizenembryonen nicht vorkommt. In der gleichen Fraktion wurde eine Base unbekannter Konstitution, $C_{17}H_{32}N_6O_6 + 2{,}5H_2O$, aufgefunden; wahrscheinlich handelt es sich um ein Purinderivat mit 2 Aminogruppen. Es ist wohl anzunehmen, daß die den Maiskeimen zugeführten Bausteine des Eiweißmoleküls nahezu vollständig zum Aufbau des Eiweißes verbraucht werden, in den Weizenkeimen dagegen eine partielle Anhäufung dieser Prodd. erfolgt. Fraglich erscheint, ob das Guanidin als Zwischenstufe für die Eiweißsynthese in Betracht kommt. Die Autolyse der Maiskeime in vitro ergab nur geringfügige Aufspaltung von Eiweiß. Die Quantität nichteiweißhaltiger N-Verbb. ist in der Tat sehr gering, wie die quantitative Unters. zeigte. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 310—36. 23/11. [6/10.] 1915. Agrikulturchem. Lab. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.) Pflücke.

Nicolas L. Cosmovici, *Die Oberflächenspannung von Blutplasma und Blutserum mit Anwendungen auf das Studium der Blutgerinnung.* Zur Messung der Oberflächenspannung wurde die Methode des Tropfenzählers (System Duclaux) bei stets gleicher Menge von Fl. und gleicher Temp. benutzt, während die des Aufsteigens in Capillarröhren sich praktisch nicht brauchbar zeigte, das konstante Niveau hierbei, wenn überhaupt, erst sehr spät erreicht wurde. Der Tropfenzähler war so hergerichtet, daß er im Mittel 50 Tropfen in der Minute und aus 1 ccm W. bei 15° 20 Tropfen lieferte.

Es wurden zunächst vergleichende Beststt. der Oberflächenspannung von Plasma und Serum bei einer größeren Zahl von Tierarten durchgeführt, und zwar bei einer Molluske (Octopus vulgaris), von Fischen, bei denen besonders solche, von deren Blut Giftwrkgg. bekannt sind, herangezogen wurden, bei Trigon vulgaris, Squalus acanthus, Scyllium stellare, Scyllirhinus canicula, Raja punctata, Torpedo marmorata und ocellata, Conger vulgaris (schwarz und weiß), Anguilla vulgaris

und Murena helena, von Säugetieren bei Hund, Kaninchen, Murmeltier, Pferd und Rind. Ermittelt wurden ferner die Beziehungen zwischen der Giftigkeit des Fischblutes und den Oberflächenspannungen, der Einfluß der Verdauung auf diese, dauernde Veränderungen der Oberflächenspannungen durch Wrkg. eines physikalischen Faktors (erhöhter Temp.) und durch chemische Faktoren (toxische Sera und Gifte). Die allgemeinen Ergebnisse dieser Unterss. werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt:

1. In der ganzen Tierreihe ist die Oberflächenspannung eines Serums deutlich geringer als die des Plasmas aus demselben Blute. Diese Erniedrigung im Laufe der Koagulation bietet eine interessante Erscheinung unter dem Gesichtspunkte der Verteidigung des Organismus, einen physikalischen Faktor, dessen „augenblickliches Insspieltreten" der Überschwemmung des inneren Mediums durch die Elemente des äußeren, besonders durch die pathogenen Bakterien, sich entgegenstellt. Hinter dieser physikalischen Schranke und unter ihrem Schutz kann sich der Phagocytenkampf zu wirksamerem und dauernderem Charakter entwickeln. — 2. Bei den Fischen scheint eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung des Blutserums und seiner toxischen Kraft zu bestehen, indem diese im allgemeinen um so größer ist, je niedriger jene wird (Aal im Vergleich zu anderen Fischen). Aber bei der gleichen Art zeigt diese Regel zahlreiche Ausnahmen. Die genaue Erforschung dieser Erscheinung erfordert daher neue Verss. — 3. Nahrungsaufnahme führt bei den Fischen (Aal) eine deutliche Erniedrigung der beim Fasten recht beständigen Oberflächenspannung herbei. Es scheinen sich bei der Verdauung im Blute Substanzen (Peptone?) anzuhäufen, die dort eine gewisse Zeit verweilen. — 4. Fortschreitende Erwärmung von Plasma oder Serum führt in diesen Fll. wachsende u. nicht wieder rückgängig zu machende Erniedrigung der Oberflächenspannung herbei. Es ist möglich, daß unter dem Einfluß der Temp.-Erhöhung eine Spaltung der Eiweißmolekeln und Entbindung neuer Molekeln von schwacher Oberflächenspannung erfolgt. Die Verss. vermochten diesen Punkt nicht aufzuklären. — 5. Intravenöse Einführung von Giften (Trachinus draco oder Cobra) oder toxischen Seren (von Torpedo, Murena oder Anguilla) erzeugt intensive Hämolyse und gleichzeitig deutliche Senkung der Oberflächenspannung; diese ist wenigstens teilweise dem Austritt von in den Blutkörpern enthaltenen Lipoiden zuzuschreiben. Beim Kaninchen wird durch Cobragift keine Hämolyse, trotzdem aber eine Senkung der Oberflächenspannung hervorgerufen. Möglicherweise beruht diese Modifikation auf Ausscheidung einer Substanz seitens der Leber unter dem Einfluß der intravenösen Giftbeibringung.

Es ist bekannt, daß nach schneller Injektion von gelöstem Pepton in den Kreislauf eines hungernden Hundes dessen Blut ungerinnbar wird. Diese Tatsache hat man auf verschiedene Weise zu erklären gesucht, dabei aber einen Faktor nicht erkannt, den Vf. durch besondere Verss. mit Hilfe der Best. der Oberflächenspannungen erwiesen zu haben glaubt, nämlich eine Vereinigung des Fibrinogens mit dem Pepton, wodurch jenes „stabilisiert", für den Augenblick dem Fibrinferment gegenüber unangreifbar wird. Für diese Auffassung sprechen folgende Beobachtungen: a) Unmittelbar nach der Injektion (etwa 1 Minute) ist das Blut noch gerinnbar; zu dieser Zeit hat das Serum sehr geringe Oberflächenspannung, ein Zeichen, daß das Pepton noch frei, das Fibrinogen noch nicht stabilisiert ist (Phase des freien Peptons). — b) Nach einigen Minuten ist das Blut ungerinnbar oder, genauer gesagt, erst nach einigen Tagen gerinnbar geworden. Das Plasma dieses Blutes besitzt nun erhöhte Oberflächenspannung, gleich der vom Oxalatplasma aus demselben Blute, wenn es vor der Peptoneinführung entnommen wurde, das Fibrinogen ist stabilisiert (Phase des verdeckten Peptons). — c) Nach genügend langer Zeit gerinnt das Blut wieder in vitro; es vermag sogar eine Reihe von Ge-

rinnungen zu geben, in deren Laufe sich das Pepton in wachsendem Maße vom Fibrinogen trennt. Das Serum, in dem sich diese Vorgänge abspielen, reichert sich an Pepton an und läßt entsprechend die Oberflächenspannung sinken (Phase des freigewordenen Peptons, nur in vitro). — d) Die Stabilisierung des Fibrinogens durch Pepton besteht nicht nur gegenüber dem Fibrinferment, sondern auch gegenüber der Wärme. Peptonplasma gibt auch beim Erhitzen auf 56° kein Fibrinogenkoagulum. — e) Das Pepton wird nicht durch die geformten Elemente des Blutes fixiert; die abgeschleuderten Blutkörper liefern bei Hämolyse eine Fl. von gleicher Oberflächenspannung, wie solche aus dem gleichen Blute ohne Behandlung mit Pepton. — f) Auf analoge Weise läßt sich zeigen, daß das Pepton nicht von der Leber zurückgehalten wird. — g) Eine weitere Stütze geben Beobachtungen an Hunden, die durch Unterernährung erschöpft waren. — h) Schnelle Peptonzufuhr bei einem immunisierten Hunde führte ebensowenig zur Ungerinnbarkeit wie langsame bei einem n. Hunde; in beiden Fällen ließ die niedrige Oberflächenspannung das freie Pepton im Blute erkennen. — i) Beim Kaninchen bleibt das Blut gerinnbar und liefert es auch ein Serum von sehr niedriger Oberflächenspannung, um so niedriger, je größer die Menge des einverleibten Peptons war. — k) Bei einem Hunde, der Pepton erhalten hat, wird dieses schließlich durch die Niere ausgeschieden; war die Gerinnung des Blutes aufgehoben, so wird dieses, wenn jene Ausscheidung stattfindet, wieder gerinnbar; in dem Maße der Ausscheidung liefert das Blut Sera von mehr u. mehr steigender Oberflächenspannung; zur Erklärung dient die Tatsache, daß das mehr u. mehr von Pepton befreite Fibrinogen solches immer weniger im Moment der Gerinnung freiwerden lassen kann. Beim Kaninchen, wo sich das Fibrinogen nicht mit dem Pepton vereinigt, erfolgt die Ausscheidung dieser Substanz ungefähr fünfmal schneller, als beim Hunde. — Ein ausführlicher Literaturnachweis, chronologisch geordnet, schließt die Abhandlung. (Ann. scient. Univ. Jassy **9**. 365—462. Nov. 1915. Neapel. Zoolog. Station. — Rostoff. Jassy. Physiolog. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

N. O. Engfeldt, *Der Acetongehalt in der Milch.* Aus der von Eiweißkörpern durch Fällen mit 10%ig. Gerbsäurelsg. befreiten Milch wurde das *Aceton* durch Dest. isoliert u. unter Anwendung sowohl der MESSINGERschen jodometrischen als auch der colorimetrischen FROMMER-ENGFELDTschen Methode bestimmt (vgl. auch Berl. klin. Wchschr. **52**. 796; C. **1915**. II. 560). Die Untersuchungsergebnisse waren folgende: Kuhmilch. Der Acetongehalt schwankt zwischen 1,45—2,42 mg pro l. Der Gesamtacetongehalt pro die schwankt und scheint im direkten Verhältnis zu den Milchmengen zu stehen. Erhalten wurden Werte zwischen 6,81—23,11 mg wechselnd. Das Alter der Milchtiere, der Zeitpunkt während der Lactationsperiode, sowie die Trächtigkeitsverhältnisse scheinen keinen Einfluß auf den Acetongehalt der Milch auszuüben. Der Acetongehalt der Colostralmilch weicht nicht von dem in normaler Milch vorkommenden ab. Stutenmilch. 0,48—0,97 mg pro l. Schafmilch. 0,48—0,68 mg pro l. Ziegenmilch. 0,97—1,45 mg pro l. Wie bei der Kuhmilch hängt der Gesamtacetongehalt pro die von den Milchmengen ab. Zwischen 0,97—2,75 mg wechselnde Werte wurden erhalten. Einseitige Schilddrüsenexstirpation scheint keinen Einfluß auf den Acetongehalt der Milch auszuüben. Frauenmilch. 0,48—1,16 mg Aceton pro l. Der Gesamtacetongehalt pro die betrug zwischen 0,52—1,00 mg u. scheint wie bei den übrigen Milchsorten von der Milchmengen abzuhängen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 337—50. 23/11. [12/10.] 1915. Physiol.-chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule zu Stockholm.) PFLÜCKE.

W. E. Ringer, *Weitere Studien am Pekelharingschen Pepsin.* Für die Auffassung der Enzymwirkung nach L. MICHAELIS ist es von Bedeutung, ob die

frühere Feststellung von PEKELHARING und Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **75**. 282; C. **1912**. I. 426), daß reines Pepsin keinen isoelektrischen Punkt besitze, zu Recht besteht. Die zur Nachprüfung dienenden Präparate wurden aus Magensaft eines nach PAWLOW operierten Hundes gewonnen. Es wurde das reinste Pepsin durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ und Dialyse der Ndd. gewonnen. Wurde die Dialyse an einer Lsg. in Oxalsäure ausgeführt, so wurde ein Präparat erhalten, das frei von Cl ist. Die Überführungsverss. bestätigten das Fehlen eines isoelektrischen Punktes, das reine Pepsin ist in sauren Lsgg. immer negativ geladen. Eine Umkehrung tritt bei Ggw. von Albumosen ein, doch bedarf es größerer Mengen, als früher angegeben. Aminosäuren scheinen sich mit dem Pepsin nicht zu verbinden, vielmehr nur solche Stoffe, auf die es seine enzymatische Wrkg. ausüben kann. — Im Widerspruch zu dem Verhalten im elektrischen Felde scheint die Tatsache, daß auch das hier gewonnene reine Pepsin ein Flockungsoptimum besitzt; auffällig ist ferner, daß es in HCl von etwa 0,05-n. bei schnellem Erhitzen einen starken Nd. entstehen läßt unter parallelem Verschwinden der Aktivität, bei langsamem Erhitzen aber nicht. Es muß daran gedacht werden, daß es eine Verb. des eigentlichen Enzyms mit einem Eiweißkörper sei, die in saurer Lsg. größtenteils dissoziiert ist. Im Anschlusse an erfolgreiche Verss., *Ptyalin* von *Mucin* auf Grund der Verschiedenheit ihrer isoelektrischen Punkte zu trennen, wurde gleiches auch für die präsumptiven Komponenten des Pepsins versucht. Bei Elektrolyse in HCl von ca. 0,025-n. gab die stark enzymatisch wirksame Anodenflüssigkeit keine oder sehr schwache Xanthoproteinreaktion, dagegen die fast oder ganz unwirksame Kathodenflüssigkeit eine starke.

Zur Prüfung der Bindung von $H^{\cdot}$ und Cl' wurden besondere Gefäße hergestellt, die das Arbeiten mit sehr kleinen Mengen gestatten. In schwach sauren Lsgg. werden viel mehr $H^{\cdot}$ als Cl' gebunden, bei zunehmender Konzentration an S. gleichen sich die Bindungen immer mehr aus, bis sie bei ca. 0,1-n. und 1% Eiweiß etwa gleich sind. Dieses Verhalten gleicht im großen ganzen dem der Albumosen, vielleicht wird etwas mehr Cl gebunden; es spricht auch für die komplexe Zus. des Pepsins.

Unter diesen Umständen schien es wichtig, die Feststellungen von MICHAELIS und MENDELSSOHN (Biochem. Ztschr. **65**. 1; C. **1914**. II. 649) über die Wirkungsweise des Pepsins nachzuprüfen, dabei aber auch den Zustand der zu verdauenden Stoffe zu beachten. Dieser zeigte sich ausschlaggebend. Die Wirksamkeit des Pepsins auf Eiweiß, ungel. oder gel., geht bei zunehmendem Gehalte an S. dem Quellungsgrade des Eiweißes parallel, und das Auftreten eines Reaktionsoptimums hängt in erster Linie mit dem eines Quellungsmaximums zusammen. Wenn beide nicht ganz zusammenfallen, so dürfte dies teils an der Zerstörung des Pepsins, teils an seiner, bei größerer Konzentration der S. nicht zu vernachlässigenden, Beeinflussung durch diese liegen, teils auch an der Unmöglichkeit, die Quellungskurve absolut genau zu bestimmen. Die anfänglich im Quellungsmaximum sehr hohe Viscosität sinkt spontan, besonders in den ersten Minuten, sehr stark ab. Dies wird einer Zers. der Eiweißkomplexe zugeschrieben, wobei die Viscosität weniger beeinflussende, wenn auch nach Annahme des Vfs. auch sehr stark gequollene Spaltprodd. entstehen. Das Absinken der Viscosität wird vom Pepsin außerordentlich beschleunigt.

Das Reaktionsoptimum des Pepsins ist in Lsgg. verschiedener SS. im allgemeinen verschieden. Das ausschlaggebende Quellungsmaximum hängt nicht nur von den H-Ionen, sondern auch von den Anionen ab. So liegt das Optimum für H_2SO_4 bei bedeutend niedrigerer H-Ionenkonzentration wie für Milchsäure oder auch für HCl. Essigsäure bietet die Besonderheit, daß Quellung auch noch in sehr wasserarmen Lsgg. stattfindet, in denen das Pepsin nicht zu wirken vermag;

deshalb fehlt hier der Parallelismus zwischen Quellung und Verdauung. — Die Wrkg. der Salze auf die Pepsinwirkung gestaltet sich unter dem neuen Gesichtspunkt sehr übersichtlich. Salze mit stark hydrophilen Ionen müssen sie am meisten hemmen. Verss. mit Na-Salzen ergaben übereinstimmend für Pepsinwirkung und Quellung die Reihe der Hemmwirkung Citrat < Acetat < Chlorid < Chlorat < Nitrat < Rhodanat < Sulfat, die sich in größeren Konzentrationen etwas ändern kann. — Man muß auch bei anderen Enzymen daran denken, daß der Zustand des Substrats eine Rolle spielen kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 195—258. 6/11. [22/9.] 1915. Utrecht. Physiolog. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

S. J. Thannhauser und **G. Dorfmüller**, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel. III. Mitteilung. Hochmolekulare, krystallisierte Spaltstücke der Hefenucleinsäure.* (I. und II. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. **91**. 329; C. **1914**. II. 498.) Aus Hefenucleinsäure wurden durch Hydrolyse in ammoniakal. Lsg. unter ganz geringem Druck zwei Substanzen gewonnen u. in Form ihrer Brucinsalze isoliert. Das eine *Brucinsalz* zeigte den F. 205° u. die Zus. $C_{32}H_{49}O_{23}N_{15}P_3$ $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_6$, demnach identisch mit dem der *Triphosphonucleinsäure*; das zweite hatte den F. 182—185°. Diese beiden Spaltstücke wurden auch bei ammoniakal. Hydrolyse ohne Druck erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 259—62. 6/11. 1915. II. Medizin. Klinik in München.) PFLÜCKE.

M. Guggenheim und **Wilh. Loeffler**, *Das Schicksal proteinogener Amine im Tierkörper.* Zum Studium des Verhaltens einiger proteinogener Amine — *p-Oxyphenyläthylamin, Phenyläthylamin, Isoamylamin, β-Imidazolyläthylamin* und *Indoläthylamin* — im Tierkörper wurden diese an Kaninchen per os und intravenös verabreicht und in den Körperflüssigkeiten (Serum, Harn) nach den Umwandlungsprodd. gefahndet. Dieselben Substanzen wurden in Verss. an der überlebenden Leber der Perfusionsflüssigkeit zugesetzt und die Abbauprodd. nach mehrstündiger Perfusion isoliert. Es ergab sich, daß die in den Körper eingeführten Amine bei allmählicher Zufuhr schnell und vollständig entgiftet werden. Das Entgiftungsvermögen des Organismus ist zeitlich beschränkt, d. h. pro Zeiteinheit kann nur eine bestimmte Menge Amine unschädlich gemacht werden. Wird diese Dosis überschritten, so treten akute Vergiftungssymptome auf, die gewöhnlich zum Tode führen. Die akut toxische Dosis ist am kleinsten bei β-Imidazolyläthylamin, größer bei Phenyläthylamin, p-Oxyphenyläthylamin, Indoläthylamin, am größten bei Isoamylamin. Erfolgt die Zufuhr genügend langsam, so kann die akut, bezw. letal toxische Dosis beliebig weit überschritten werden, ohne daß das Tier irgendwelche Vergiftungssymptome erkennen läßt.

Beim p-Oxyphenyläthylamin, Phenyläthylamin, Isoamylamin, Indoläthylamin konnte der Entgiftungsvorgang durch Isolierung der Abbauprodd. klar gelegt werden. Die Amine werden desamidiert und über den A. und Aldehyd in die entsprechende S. übergeführt (vgl. nachstehendes Schema):

$$R\cdot CH_2\cdot NH_2 \longrightarrow R\cdot CH_2OH \longrightarrow R\cdot CHO \longrightarrow R\cdot COOH \text{ oder}$$
$$R\cdot CH_2\cdot NH_2 \longrightarrow R\cdot CHO \lessdot \begin{matrix} R\cdot COOH \\ R\cdot CH_2OH \end{matrix} \longrightarrow R\cdot COOH.$$

Diese Umwandlung stellt eine neue allgemeine Rk. dar, die von N-haltigen zu N-freien Prodd. führt und aliphatische und fettaromatische Aminosäuren in aliphatische und fettaromatische Carbonsäuren überführt. Die als Endprod. resultierenden SS. werden je nach ihrer Verbrennlichkeit im Organismus weiter verbrannt oder gepaart oder direkt ausgeschieden. *Oxyphenyläthylalkohol* und *Indoläthylalkohol* konnten neben *Oxyphenylessigsäure*, bezw. *Indolessigsäure* aus der

Durchströmungsflüssigkeit der mit den entsprechenden Aminen durchströmten Leber isoliert werden. Andererseits gelang es, nachzuweisen, daß die Leber imstande ist, zugesetzte Alkohole — Oxyphenyläthylalkohol, Phenyläthylalkohol, Isoamylalkohol — in die zugehörigen SS. — Oxyphenylessigsäure, *Phenylessigsäure* und *Isovaleriansäure* — zu verwandeln. Oral verabreichtes p-Oxyphenyläthylamin wird im Harn zu ca. 40% als p-Oxyphenylessigsäure ausgeschieden, Phenyläthylamin als Phenylessigsäure. Auch nach Verabreichung von 3 g Phenyläthylaminchlorhydrat findet sich im Harn keine unveränderte Base. Die nach Eingabe von Isoamylamin gebildete *Valeriansäure* wird im Organismus weiter verbrannt und gelangt nicht zur Ausscheidung.

Nach Verfütterung von 0,9 g Indoläthylamin (Tryptamin) ließ sich aus dem mit Oxalsäure angesäuerten und 6 Stdn. mit Dampf destillierten Harn eine in Nadeln kryst. S. (vom F. unterhalb 100°) isolieren, welche die für *Indolessigsäure* charakteristischen Rkk. gab. Auch Imidazolyläthylamin wird bei langsamer Infusion fast vollständig entgiftet, wobei bis 50 mg injiziert werden konnten; nur in einzelnen Fällen ließ sich im Serum und in dem während der Infusion gelassenen Harn mit der Darmmethode (vgl. S. 489) eine geringe Menge von Imidazoläthylamin feststellen. Im Harn erscheint injiziertes β-Imidazolyläthylamin hauptsächlich als ungiftiges Imidazolderivat (*Imidazolessigsäure?*). In der überlebenden Leber findet nur eine geringfügige Entgiftung der Base statt. Da der mit S. gespaltene Harn des mit Imidazolyläthylamin vergifteten Tieres nicht giftiger ist als der ungespaltene, erscheint es ausgeschlossen, daß die Base mit Glykokoll zu *Glycyl-β-imidazolyläthylamin* gekuppelt wird. Dieses wird nämlich vom Organismus unverändert ausgeschieden und zeigt seine Anwesenheit im Harn dadurch an, daß dieser bei der Säurespaltung am Darm erheblich aktiver wird. — Bei der Prüfung verschiedener Seren am überlebenden Meerschweinchendarm ergab sich, daß normales Blutserum von Mensch und Tieren, speziell von Kaninchen, tonussteigernde Eigenschaften besitzt, welche einer kochbeständigen, in A. l. Substanz zuzuschreiben sind. (Biochem. Ztschr. **72**. 325—50. 20/1. 1916. [16/10. 1915.] Basel. Med. Klinik d. Bürgerspitals u. Physiol.-chem. Lab. von F. Hoffmann-La Roche.) Guggenh.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ludwig Kroeber, *Einheimische Ölfrüchte.* Eine Aufzählung der für die Ölgewinnung in Betracht kommenden einheimischen Pflanzen mit Angabe des Ölgehaltes ihrer Früchte. Erwähnt wird eine Mahnung des deutschen Webstoffgewerbes zur möglichst reichlichen Aussaat von Flachs- u. Hanfsamen. (Apoth.-Ztg. **31**. 31. 22/1.) Düsterbehn.

W. I. Baragiola und **Ch. Godet**, *„1753er Markgräfler". Untersuchung eines alten Flaschenweines.* Der 162 Jahre alte Weißwein hatte folgende Zus.: D. 0,9980; A. 9,0 Vol.-%; A.-Glycerinverhältnis 100 : 14,8; Gesamtextrakt 24,5 g im l; Gesamtsäure 8,3 g Weinsäure im l; flüchtige S. 1,3 g Essigsäure im l; Asche 2,95 g im l (der hohe Wert ist bedingt durch den hohen Sulfatgehalt); Alkalitätszahl 0,85; Sulfatrest im Weine 1,26 g im l, ber. als K_2SO_4 2,28 g im l; Gesamt-SO_2 9 mg im l; Gesamt-N 0,182 g im l. Der Wein enthält 1,36 Millimole H im l (die H-Ionenkonzentration wurde nach Paul und Günther bestimmt). Weinsäure 2,4 g, Milchsäure 3,7 g, Gerbsäure 0,8 g, Bernsteinsäure (+ Äpfelsäure) 1,3 g im l. Über die Zus. der Asche vgl. im Original. Die Weinsäure ist im Weine zur Hälfte frei, zur Hälfte gebunden. Die übrigen organischen SS. sind fast vollständig frei.

Sämtliche Analysen wurden mit 1 l Wein ausgeführt. (Zeitschr. für Weinbau u. Weinbehandlung **2**. 379—90. Oktober 1915. Sep. von Vff.) SCHÖNFELD.

G. Gschwender, *Die zolltechnische Unterscheidung des Holzessigs von dem zu Genußzwecken geeigneten Essig.* Kurze Besprechung der in der „Essigsäureordnung" hierfür gegebenen Vorschriften. Die Unterscheidung kann auch durch den Nachweis von Eiweißstoffen und A., die beide im Gärungsessig meist vorhanden sind, versucht werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **21**. 357—59. 15/12. [29/11.] 1915. Tübingen.) RÜHLE.

O. Lüning, *Über ein neues Konservierungsmittel.* In einer Marmelade wurde neben Benzoesäure *m-Kresotinsäure* gefunden. Sie wurde anfangs für Salicylsäure gehalten, da sie die gleichen Rkk. wie diese gibt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 466—67. 15/12. [3/12.] 1915. Braunschweig. Nahrungsmitteluntersuchungsstelle a. d. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

H. D. Young, *Die Zusammensetzung gefrorener Orangen und Citronen.* Nach Unterss. des Vfs. bedingt Frost bei Orangen und Citronen reichlichen Wasserverlust unter Verringerung der D. Zucker und S. gehen schwach aber merkbar zurück. Betreffs des reichhaltigen Analysenmaterials sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1038—41. Dez. [21/6.] 1915. Whittier. California. Pathol. Lab. f. Südcalifornien.) GRIMME.

F. Liebert, *Über das Grünwerden von Austern und ihr Gehalt an Schwermetallen.* Die Grünfärbung von *Austern* erfolgt nicht nur durch Aufnahme farbiger Nahrung (Diatomeen), denn es kommen grün gefärbte Austern vor, welche einen anormal hohen Cu-Gehalt besitzen. Vf. untersuchte eine Anzahl solcher Austern. Der Geschmack erinnerte an Cu-Salze; die Farbe war nicht gleichmäßig verteilt. Neben *Cu* enthielten sie *Fe* und *Mn*. Die am stärksten gefärbten Exemplare von Truroaustern enthielten 122 mg Cu auf 50 g des getrockneten Tieres. Beim Liegen in W. verloren sie die grüne Farbe, und der Cu-Gehalt nahm beträchtlich ab (18,1 mg Cu). Naturaustern aus der Amstel enthielten 7,8 mg (bei Veraschung), bezw. 8,1 mg (nach Behandeln mit H_2SO_4 und rauchender HNO_3) Cu. Der Cu-Gehalt der Muscheln ist bedeutend niedriger (2,0—2,8 mg). (Chemisch Weekblad **12**. 978—83. 30/10. 1915. Helder. Reichsinst. f. Fischereiunters.) SCHÖNFELD.

Pharmazeutische Chemie.

J. B. Williams, *Der insektentötende Wert des Fluidextraktes der Rittersporn-samen.* Um festzustellen, welchem Bestandteil der Samen des Rittersporns, Delphinium Ajacis L., das Fluidextrakt seine insektentötende Wrkg. verdankt, wurde mit Hilfe verschiedener Extraktionsmittel eine Reihe von Fluidextrakten hergestellt und deren Alkaloid- u. Ölgehalt bestimmt, sowie deren insektentötende Wrkg. nach der Methode von HOUGHTON u. HAMILTON ermittelt. Die Ergebnisse ließen erkennen, daß das Öl der Samen der wirksame Bestandteil ist, und daß dem Alkaloid nur eine geringe insektentötende Wrkg. zukommt. Am besten zieht man die Samen mit Bzn. aus, schüttelt den Auszug mit verd. Essigsäure durch, dest. das Bzn. ab und löst den Rückstand in 95%ig. A. (Amer. Journ. Pharm. **86**. 414—16. Sept. 1914. Detroit, Mich. Analyt. u. Versuchslab. von PARKE, DAVIS & Co.) DÜSTERB.

M. I Wilbert, *Fortschritte in der Pharmazie.* Eine Vierteljahrsübersicht über

die für die Pharmazie und die Materia medica in Betracht kommende Literatur. (Amer. Journ. Pharm. **86**. 416—34. Sept. 1914.) DÜSTERBEHN.

Wilbur L. Scoville, *Die Haltbarkeit von Nitroglycerintabletten.* Die Verss. des Vfs. ergaben, daß Nitroglycerintabletten allmählich im Gehalt zurückgehen, und zwar mehr, wenn sie mit alkoh. Lsg. als mit Nitroglycerinpaste hergestellt sind. Zur Herst. wird am besten kein frisch hergestelltes, sondern ein länger abgelagertes Prod. genommen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1054—55. Dez. [31/3.*] 1915. Detroit. Michigan. Lab. von PARKE, DAVIS u. Co.) GRIMME.

Hexophan. *Hexophan*, ein neues Gichtmittel der Höchster Farbwerke, ist Oxyphenylchinolindicarbonsäure, wird durch Kondensation von Acetosalicylsäure mit Isatin in alkal. Lsg. dargestellt. Ockergelbes, geruchloses Pulver, fast unl. in W., A., Ä., wl. in w. HCl, ll. in Alkalien. Die mit dem gleichen Vol. W. verd., gelbe Lsg. von 0,1 g Hexophan in 7 ccm $^1/_{10}$-n. Kalilauge wird durch einen Tropfen $FeCl_3$ blutrot, durch einen Tropfen alkal. Kupfertartratlsg. olivgrün gefärbt. Das Mittel ist ungiftig. Zu Injektionen ist das Na-Salz zu verwenden, welches mit 10 Mol. W. krystallisiert und in 6 Tln. W. l. ist. (Apoth.-Ztg. **31**. 15—16. 8/1.) DÜSTERBEHN.

H. Peperhowe, *„Calciumkompretten", ein geeignetes Calciumchloratumpräparat als Antihydroticum.* (Vgl. S. 260.) An Stelle der schlecht schmeckenden $CaCl_2$-Lsgg. wird die Verwendung der von MERCK-BOEHRINGER-KNOLL („MBK.") in den Handel gebrachten Calciumkompretten empfohlen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 47. 11/1. Genesungsheim Hoesel.) BORINSKI.

Joh. Hoppe, *Weinsteinersatz „Tartus".* Im Anschluß an die Mitteilungen von C. MANNICH (S. 38) erörtert Vf. das Verhalten des „Tartus", sowie der freien anorganischen und organischen SS. gegenüber Kongopapier u. Kongolsg. Hierzu macht C. MANNICH einige erläuternde Bemerkungen. (Apoth.-Ztg. **31**. 23. 15/1.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *Euxenitzwilling von Madagaskar.* Es handelt sich um einen nach 201) verzwillingten Krystall, wie er vom Euxenit noch nicht, wohl aber vom Polykras und — wenn man die Achsen a und b vertauscht — vom Columbit bekannt ist. (Bull. Soc. franç. Minéral. **38**. 147—49. April-Mai 1915.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Manandonit und Cookeit.* Vf. untersuchte, ob sein Manandonit von Madagaskar mit dem gleichfalls optisch positiven Cookeit aus den Pegmatiten von Maine identisch sein könnte. PISANIS neue Analyse des erstgenannten Glimmers (siehe unten) zeigt, daß die chemische Identität fehlt. Wo Vf. beide Mineralien bis jetzt auffand (Maine, Madagaskar, Tarn), waren sie zugleich mit Quarz aus der Lers. Li-haltiger Mineralien hervorgegangen [hauptsächlich Turmalin, beim Cookeit auch Triphan (Spodumen)].

SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	Li_2O	H_2O	Summe
25,20	49,20	6,95	0,11	0,40	0,31	3,75	14,50	100,42.

Bull. Soc. franç. Minéral. **38**. 142—46. April-Mai 1915.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Vorläufige Mitteilung über ein neues Mineral (Furnacit) vom mittleren Congo (Französisch Äquatorialafrika).* In einer Dioptasdruse fand sich in

sehr geringer Menge ein neues, augenscheinlich monoklines, tief olivengrün gefärbtes, optisch positives Mineral, das Gruppen von Kryställchen bildet, im Bunsenbrenner unter Wasserabgabe zu einem schwarzgrünen Glase schmilzt und in der salpetersauren Lsg. As, Cr, Cu und Pb enthält. Trocknet man einen Tropfen der Lsg. auf dem Objektträger ein, so sieht man u. Mk. im weißen Rückstand zahlreiche Bleinitratoktaederchen. Fügt man dann einen Tropfen W. zu, so erscheint die gelbe Bleichromatfarbe. Demnach liegt ein basisches Chromoarseniat von Blei und Kupfer vor, welches nur mit dem Vauquelinit, dem Chromophosphat derselben Metalle, verglichen werden kann, u. die Bezeichnung *Furnacit* erhält. (Bull. Soc. franç. Minéral. **38**. 198—200. April-Mai 1915.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über den Malakon der Pegmatite von Madagaskar.* In den Pegmatiten findet sich zwar auch frischer Zirkon vor, meist aber ist derselbe zu dem norwegischen Malakon vergleichbaren Prodd. zersetzt, und zwar besonders dort, wo er Krusten, Überzüge, nierförmige Aggregate auf den Niobaten (Blomstrandit, Columbit, Monazit, Ampangabeit, Samiresit, Betafit, Euxenit) bildet. Bisweilen ist alsdann das ganze Mineral in ein kolloidales, stets Eisenverbb. einschließendes Prod. umgewandelt, oder es liegt ein Kolloid und ein krystallines Prod. vor, das genau so entsteht, wie der Bastit aus den rhombischen Pyroxenen. Soweit sich diese letztere Substanz reinigen ließ, hatte sie nach PISANI die Zus. 1 (braunroter *Malakon* von Ambolotora) und 2. (hellbrauner Malakon von Ambatolampikely). Vf. glaubt nicht, annehmen zu dürfen, daß Nb_2O_5 zur Konstitution des Minerales gehört, und erhält daher für die wasserfreie Malakonsubstanz die Zahlen unter 3. u. 4. Es zeigt sich demnach, daß nicht nur eine Hydratisierung, sondern auch ein Kieselsäureverlust stattgefunden hat. Dieser Malakon ist stets etwas radioaktiv.

	SiO_2	ZrO_2	ThO_2	Nb_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	H_2O	Summe	D.
1.	17,4	52,2	0,8	8,0	5,6	3,1	—	9,5	101,6	3,62
2.	18,10	59,90	1,16	6,60	2,32	2,72	0,20	9,50	100,50	3,62
3.	24,7	74,2	1,1	—	—	—	—	—	100,0	—
4.	22,9	75,7	1,4	—	—	—	—	—	100,0	—

(Bull. Soc. franç. Minéral. **38**. 200—4. April-Mai 1915.) ETZOLD.

Paul Niggli, *Die physikalisch-chemische Bedeutung der Gesteinsmetamorphose.* Jedes Gestein hat sein stabiles Existenzfeld, aus dem es durch Änderungen in Temp., Druck oder Konzentration bewegt wird, dabei kann vorher vollkommenes Gleichgewicht geherrscht haben oder auch nicht, wo nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering war. Die Grundtypen primärer Gesteinsbildung sind die magmatische u. die sedimentäre. In den magmatischen Gesteinen werden die Umsetzungen beschleunigt durch die Durchtränkung mit Gasen und Dämpfen und den Streß (Einfluß tektonischer Tangentialbewegungen). Bei den Sedimenten wirken in gleichem Sinne die Bedeckung durch andere Sedimente, die Kontakt- und die Dislokationsmetamorphose. Bei den so entstehenden metamorphen Gesteinen können einem bestimmten Chemismus je nach den physikalischen Bedingungen verschieden stabile Mineralkombinationen (korrelate Kombinationen) entsprechen, andererseits kann sich eine bestimmte Kombination nicht nur bei einer, sondern auch bei verschiedener chemischer Gesamtzus. einstellen (chemische Variationsbreite). Als Beispiel, zu welchen Ergebnissen die nach diesen Gesichtspunkten durchgeführte chemische und mkr. Unters. führt, wählt Vf. die Gesteine sedimentärer Tonschieferherkunft oder seltener granitischer bis noritischer Abstammung und stellt dieselben in einem Konzentrationsdreieck so dar, daß (Mg, Fe)O, Al_2O_3 u. SiO_2 die Ecken bilden, so daß Spinell, Andalusit, Disthen, Sillimanit, rhombischer Pyroxen

ein Chloritteil u. der $(Mg, Fe)_2SiO_4$-Anteil des Biotits auf die Seiten, und Cordierit, Chloritoid, Granat, Staurolith, sowie der Hauptteil der Chlorite in das Innere fallen. Durch die Verbindungslinien der gesamten Punkte erhält man dann die Mineralkombinationen, welche einem bestimmten Gesamtchemismus nach Abzug der von den Alkalien zur Mineralbildung benötigten Mengen entsprechen. Rein rechnerisch läßt sich für eine gegebene Zus. eine sehr große Zahl von Kombinationen auffinden, wie denn auch beispielsweise die gewöhnlichen Dachschiefer von Vermont u. die Cordierithornfelse des Harzes die gleiche Zus. haben. Sache der rein statistischen und geologischen Unters. ist es nun, die von den Mineralien gebildeten universellen Gesteinstypen aufzusuchen, die chemische Variationsbreite der einzelnen Typen zu bestimmen u. die unter den verschiedenen physikalischen Bedingungen korrelaten Mineralassoziationen gegeneinander abzugrenzen. Die wichtigsten Gesteinstypen im vorliegenden Falle sind die Chloritoidschiefer, die Magnetitschiefer, die Staurolithdisthenschiefer, die Al_2SiO_5-Glimmerschiefer und Gneise, die Cordieritbiotitgesteine, die Granatcordieritgesteine und die Granatgesteine. Die Besprechung einer großen Anzahl von Analysen u. der geologischen Beobachtung zeigt, wie auf diesem Wege ein Bild des Entstehungsbereiches der einzelnen Mineralbestände gewonnen werden kann. Insbesondere zeigt sich, daß viele rechnerisch mögliche Kombinationen als nicht haltbar von vornherein ausfallen. Ferner zeigt die Literatur, daß tatsächlich unter beständiger Wärmezuführung u. unter günstigen Bedingungen aus bestimmt zusammengesetzten Tonschiefern nacheinander Chloritoidschiefer, Staurolithbiotitschiefer, Cordieritbiotitgesteine und schließlich Granatcordieritgesteine entstehen können. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **67**. 223—69. [14/6.* 1915]. Leipzig.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

G. Denigès, *Neue Reaktionen der freien Säuren des Selens und Tellurs oder ihrer Salze.* Die Mercuronitratlsg. (10 g Mercuronitrat, gel. in 10 ccm HNO_3, D. 1,39, und 100 ccm W.) ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Selensäure, selenige S., Tellursäure und ihre l. Salze. — Lsgg. von *Selensäure* oder ihren Salzen geben mit dem halben oder gleichen Volumen des Reagenses einen weißen Nd. von Mercuroseleniat, der, wenn der Gehalt der Lsgg. 1‰ erreicht, rasch krystallinisch wird. Die mkr. Bilder dieser, sowie der aus etwa 1%ig. Lsgg. ausfallenden Krystalle sind im Text wiedergegeben. — *Selenige S.* oder ihre Salze werden noch in Verdünnungen von 0,01 g pro l und darüber durch das Reagens gefällt. Auch die Krystalle des Mercuroselenits sind im Text abgebildet. — Lsgg. von *Tellursäure* oder deren Salzen scheiden auf Zusatz des halben Volumens des Reagenses, wenn ihr Gehalt 3—4% erreicht, einen gelben Nd. von Mercurotellurat ab, der u. Mk. aus triklinen Blättchen besteht, die bisweilen einzeln erscheinen, meistens aber zu runden Gebilden mit stacheligem Rand zusammengelagert sind (Figur im Text). (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 57—59. März 1915.) DÜSTERBEHN.

G. Denigès, *Neue Reaktion zur Identifizierung von Spuren von Selen.* (Vgl. vorst. Ref.) Man überführt die fraglichen Selenteilchen durch gelindes Erhitzen mit HNO_3, D. 1,39 (0,1—0,2 ccm pro mg Se) in selenige S., was sich durch das völlige Verschwinden der rötlichen Selenteilchen und das Aufhören der nitrosen Dämpfe zu erkennen gibt, setzt eine dem ursprünglichen Volumen entsprechende Menge W. und $^1/_{10}$ Vol. HNO_3 hinzu, verd. mit dem gleichen Volumen Mercuronitratlsg. u. schüttelt um. Falls nicht sogleich ein weißer Nd. von Mercuroselenit erscheint, setzt man das Schütteln in fließendem W. fort, bis eine Trübung zu

erkennen ist, worauf man die Probe sich selbst überläßt. Ev. ist die Wandung des Röhrchens mit einem Glasstab zu reiben. Der entstandene Nd. wird schließlich u. Mk. geprüft (Figur im Text). Sind nur winzige Spuren von Se vorhanden, so kann die Rk. mikrochemisch durchgeführt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 59—61. März 1915.) DÜSTERBEHN.

William H. Adolph, *Betrachtungen über die quantitative Bestimmung des Fluors.* Mittels Umschmelzens mit Carbonat kann das gesamte *Fluor* in Silicaten durch die BERZELIUS-ROSEsche Methode ermittelt werden. Zur direkten Best. des Fluors in Flußspat ist die Verflüchtigung des SiF_4 nach der OFFERMANNschen Methode am geeignetsten. Die l. Fluoride können am genauesten als Bleifluorchlorid ausgefällt werden. Die einzige einwandsfreie Methode zur Best. und zum Nachweis von Fluor in kleinen Mengen von Mineralien ist die colorimetrische Methode von STEIGER-MERWIN. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2500—15. Nov. [4/9.] 1915. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) STEINHORST.

Philip L. Blumenthal und **G. P. Plaisance**, *Mitteilung über die Kjeldahlsche Methode zur Stickstoffbestimmung.* Vergleich der verschiedenen Modifikationen der KJELDAHLschen Methode in bezug auf Aufschließungsdauer und Genauigkeit der Resultate, sowie den Einfluß der empfohlenen Zusätze gegen das Stoßen der Destillationsfl. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1044—45. Dez. [17/5.] 1915. Ames. Iowa. Chem. Abteil. d. Landwirtsch. Vers.-Station f. Iowa.) GRIMME.

Wilfred W. Scott, *Volumetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Aluminiumverbindungen und von basischen Anteilen oder freier Säure in Aluminiumsalzen.* 1. Best. der Basizität oder Acidität von Al-Salzen. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß überschüssiges KF aus Al-Salz-Lsgg. alles Al als $AlF_3 \cdot 3KF$ unl. fällt. Zur Ausführung der Best. werden folgende Reagenzien benötigt: $^1/_2$-n. H_2SO_4 und $^1/_2$-n. KOH, 0,1%ig. alkoh. Phenolphthaleinlsg. und KF-Lsg. (1000 g KF werden in 1200 ccm h. CO_2-freiem W. gel. und mit Alkali, resp. HF neutralisiert, Indicator 5 ccm Phenolphthaleinlsg., Auffüllen nach dem Filtrieren auf 2000 ccm. D. 1,32 [ca. 35° Bé.]. 1 ccm = 0,5 g KF). 3,4038 g des zu untersuchenden Salzes werden durch Kochen in 100 ccm W. gel., zur h. Lsg. 10 ccm $^1/_2$-n. H_2SO_4 gegeben und nach dem Abkühlen auf 20° mit 18—20 ccm KF-Lsg. und 0,5 ccm Phenolphthaleinlsg. versetzt. Titrieren mit $^1/_2$-n. KOH bis zur schwachen, 1 Minute beständigen Rotfärbung. War das Salz basisch, so wird bei der Titration weniger KOH verbraucht, als H_2SO_4 zugesetzt war. Freies Al_2O_3 = (ccm H_2SO_4 — ccm KOH) : 4. Im Falle, daß freie S. vorhanden war, ist freie S. = (ccm KOH — ccm H_2SO_4) × 0,72. — 2. Best. des gebundenen Al. Al-Salze reagieren mit Phenolphthalein und dissoziieren vollständig in h. Lsg., so daß die S. (frei oder gebunden) mit Alkali titriert werden kann unter B. von $Al(OH)_3$ und neutralem Alkalisalz. Zur Best. werden 3,4038 g Salz in 100 ccm h. W. gel. und nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlsg. mit $^1/_2$-n. NaOH in der Siedehitze titriert unter beständigem Umrühren. ccm NaOH : 4 = % Al_2O_3 oder bei anderer Einwage (ccm NaOH × 0,0245 × 0,3473 × 100) : Gewicht = % Al_2O_3. Bei Anwesenheit von Fe-Verbb. muß eine Korrektion angebracht werden durch Subtraktion des Wertes FeO × 0,47 + Fe_2O_3 × 0,64 vom Resultat. — 3. Best. von Ferro- und Ferrieisen. Der Gesamteisengehalt wird nach der Oxydation mit $KMnO_4$ titrimetrisch mit Zinnchlorür bestimmt. Zur Best. des Ferroeisens löst man 10 g Salz in einer CO_2-Atmosphäre in 100 ccm HCl (1 : 1) und titriert das Ferrieisen mit Zinnchlorür. Differenz beider Beststs. × 0,9 = FeO. — 4. Best. der ge-

bundenen H_2SO_4. Enthält das Salz keine freie H_2SO_4, so ist gebundene H_2SO_4 = ccm NaOH (bei der Al-Titration) × 0,72. Bei Anwesenheit freier H_2SO_4 muß der für diese gefundene Wert in Abrechnung gebracht werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1059—61. Dezember [22/6.] 1915. Laurel Hill, Long Island, N. Y. Unters.-Abteilung der General Chemical Co.) GRIMME.

L. M. Dennis und **P. A. van der Meulen**, *Die Elektrolyse von Lösungen der seltenen Erden. II.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 342—56. — C. **1916**. I. 37.) GROSCHUFF.

S. R. Scholes, *Mitteilung über die Identifizierung von dreiwertigem Mangan in Glas.* Ein aus 10 Tln. Sand, 5 Tln. Soda, 6 Tln. Rotblei und 1 Tl. Mangandioxyd hergestelltes tiefviolettes Glas ergab in gepulvertem Zustande nach dem Behandeln mit HF oder längerem Kochen mit 30%ig. H_2SO_4 eine rote Lsg., welche mit Oxalsäure entfärbt wurde. Ähnlich verhielt sich ein mehr l. Glas aus 5 Tln. Sand, 5 Tln. K_2CO_3 und 1 Tl. Mangandioxyd. War die rote Färbung durch die Ggw. von gebildetem $KMnO_4$ bedingt, so hätte dieses bei längerem Kochen des gepulverten zweiten Glases in W. gel. werden müssen, was nicht der Fall war. Durch Erhitzen von Mangansulfat bis zur teilweisen B. von Mn_3O_4 und Lsg. in H_2SO_4 wurde eine analoge Lsg. hergestellt. Diese verhielt sich wie die Glaslsgg. gegen Oxalsäure und schied beim Verdünnen mit W. einen braunen, flockigen Nd. aus. Hierdurch war der Beweis für das Vorhandensein von dreiwertigem Mn in den Gläsern erbracht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1037. Dezember [7/7.] 1915. Pittsburgh. MELLON Inst. für industrielle Unterss. der Univ. Pittsburgh.) GRIMME.

S. C. Lind, *Praktische Methoden zur Bestimmung von Radium.* II. *Die Emanationsmethode.* (I. Mitt. vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 406; C. **1915**. II. 286.) Während bei radiumhaltigen Lsgg. die Best. der Emanation u. die Berechnung des Radiums aus den gefundenen Werten auf keine Schwierigkeiten stößt, müssen unl. Radiumverbb. (Erze, Gesteine) zunächst in Lsg. gebracht werden, in der Lsg. die Träger der Emanation konz. werden, ehe die Best. ausgeführt werden kann. Die gebräuchlichsten Methoden werden an der Hand von Beispielen (Pechblende, Carnotit, Carnotitrückstände, Bariumradiumsulfat u. -sulfid, Bariumradiumchlorid u. -bromid) besprochen. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1024—29. Dez. [31/8.] 1915. Denver, Colorado. U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

N. von Zweigbergk, *Über die qualitative Trennung des Silbers von einwertigem Quecksilber.* Die Methode der Fällung von Silber und einwertigem Quecksilber als Chloride und Behandlung des Chloridgemisches mit NH_3 zwecks Auflösung des AgCl gibt über die Größenordnung der vorhandenen Mengen Ag keinen Aufschluß; bei im Vergleich zum Hg kleinen Mengen Ag versagt sie völlig, da sich um so mehr Silberamalgam bildet, je länger die Berührung der NH_3-Lsg. mit den Chloriden dauert. Das Silberamalgam bildet sich auch bei der Behandlung von reinem Hg_2Cl_2 mit ammoniakal. AgCl-Lsg. Da diese Rk. ziemlich rasch erfolgt, ist die Existenz von *Mercuroammoniumchlorid* unwahrscheinlich. Zum *Nachweis von Silber neben einwertigem Quecksilber* muß das gefällte Chloridgemisch oxydiert werden, entweder nach THIEL mit Brom oder bequemer mit Natriumhypochlorit u. HNO_3. (Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 320—26. 11/11. [24/9.] 1915. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

M. Guggenheim und **Wilh. Loeffler**, *Biologischer Nachweis proteinogener Amine in Organextrakten und Körperflüssigkeiten.* Die von MAGNUS (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **104**. s. C. **1905**. I. 1722) eingeführte Methode zur graphischen Registrierung

der Bewegungen des überlebenden Darmes eignet sich, speziell bei Verwendung des Meerschweinchendünndarms, um gewisse proteinogene Amine nachzuweisen. Die Anwesenheit der Amine gibt sich durch eine plötzliche Tonusänderung — Senkung oder Steigerung — zu erkennen. Mit dem im Original beschriebenen App. (JAMES JAQUET & Co., Basel) lassen sich 0,000025 g β-Imidazolyläthylamin, 0,001 g p-Oxyphenyläthylamin, 0,0050 g Isoamylamin, 0,002 g Indoläthylamin, 0,00001 g Suprarenin, 0,01 g Methylguanidin, 0,01 g Cholin, 0,0000001 g Acetylcholin, 0,001 g Neurin bequem nachweisen. Methyl- und Äthylamin, Trimethylamin, Cadaverin, Putrescin, Guanidin sind wenig wirksam. Andere in den Körperfll. eventuell vorkommende Substanzen — aliphatische, fettaromatische u. heterocyclische Aminosäuren, Pepton, Eiweiß, Glucose, Lecithin, Alkalisalze der niederen Fettsäuren, Oxyphenylessigsäure — erwiesen sich in Dosen bis zu 0,1 g als unwirksam. Wirksam waren ferner in Dosen von 0,1—0,01 g die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, gallensaure Alkalien, Oxalate und Citrate. Letztere wirken offenbar, indem sie der Suspensionsfl. (RINGERsche Lsg.) das Ca entziehen. Na_2HPO_4 ruft wie Alkali eine Tonussteigerung, verd. S. eine Tonussenkung hervor. Indol, Phenol, Kresol, Guajacol, Tyrosol wirken in Dosen von 0,05—0,01 g. (Biochem. Ztschr. **72**. 303—24. 20/1. 1916. [16/10. 1915.] Basel. Med. Klinik d. Bürgerspitals u. physiol.-chem. Lab. von F. HOFFMANN-LA ROCHE.) GUGGENHEIM.

W. D. Kooper, *Über ein neues Zentrifugalverfahren zur Fettbestimmung in Kakao und Kakaoprodukten.* Lsgg. bestimmter Salze der *Oxybenzoesäure* im Verein mit einigen weiteren Zusätzen erwiesen sich zur Best. des Fettes in Kakaoerzeugnissen als sehr gut geeignet. Diese Salze finden bereits bei der Fettbest. in Milch nach dem „Neusalverfahren“ praktische Verwendung und haben sich als eiweißlösende Mittel sehr gut bewährt. Bei ihrer Anwendung auf Kakao findet zwar keine vollständige Auflösung statt, doch werden die unl. Teilchen stark gelockert und zertrümmert, und es wird dadurch das Fett freigelegt und seine Abscheidung mittels der Fliehkraft ermöglicht. Die übrigen Zusätze tragen hierzu wesentlich mit bei u. dienen gleichzeitig zur Erhöhung der D. der Aufschließungsflüssigkeit. Als fettklärendes Mittel dient *Butylalkohol*, der der wss. „Neutrasal“-Lsg. unmittelbar zugesetzt werden kann, da die Salze die Löslichkeit des in W. swl. Butylalkohols steigern. Der für diese Bestst. hergestellte Fettprüfer, der in einer Abbildung vorgeführt wird, ähnelt äußerlich den bekannten Milchbutyrometern. Zu einer Best. dient 1 g Kakao oder gepulverte Schokolade. Die Ausführung der Best. wird genau beschrieben; es muß hierzu auf das Original verwiesen werden. Vergleichende Verss. mit diesem Verf. und mit dem Ätherextraktionsverf. in der in den „Vereinbarungen“ angegebenen und in der vom Vf. etwas abgeänderten Form (vgl. nachfolg. Ref.) geben sowohl bei Kakao wie Schokoladeproben durchweg befriedigende Übereinstimmung. Der Kakaoprüfer, wie auch die zur Aufschließung benötigte „Neutrasallösung“ können von der Firma Dr. N. GERBERS Co. m. b. H. in Leipzig bezogen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 453—61. 15/12. [2/11.] 1915. Leipzig. Lab. d. Firma Dr. N. GERBERS Co. m. b. H.) RÜHLE.

W. D. Kooper, *Die Fettbestimmung in Kakao und Schokoladen nach der Extraktionsmethode.* Vf. bespricht zunächst seine Erfahrungen, die er hinsichtlich der Ausführung der Extraktion machen konnte, u. zeigt dann, daß die meist trübe Beschaffenheit des extrahierten, getrockneten Kakaofettes auf die Ggw. ätherlösl. Nichtfettstoffe im Fett zurückzuführen ist; diese Stoffe erwiesen sich bei näherer Prüfung als zu über 80% aus *Theobromin* bestehend. Zu ihrer Trennung von

Fett verfährt Vf. derart, daß das nach Vorschrift bei 103° getrocknete und gewogene Fett nochmals ½ Stde. bei 105° behandelt wird. Dann gibt man 50 ccm Ä. zu, der nur das Fett löst, während sich die in Ä. wl. Stoffe am Boden des Kölbchens ablagern. Nach etwa 10 Minuten dekantiert man durch ein Filter in ein anderes gewogenes Kölbchen ab und wäscht den Rückstand und das Filter wiederholt mit Ä. nach. Der Rückstand stellt nach Trocknung bei 100° ein Gemisch weißer und schwach rotbräunlich gefärbter Schuppen dar, aus denen durch Sublimation, wie schon erwähnt, über 80% der angewandten Substanz Theobromin gewonnen werden konnte. Bei Unterss. von 14 Proben Schokolade u. Überzugsmasse (Kuvertüren) wurden an vorwiegend aus Theobromin bestehendem Rückstande im Mittel 0,34% (0,05—0,97%) gefunden, bei 14 Proben Kakaomasse und Kakaopulver 0,52% (0,16—1,07%). Die Einzelergebnisse der für jede Probe doppelt ausgeführten Best. zeigten für ungereinigtes Fett ziemliche Unterschiede, für gereinigtes Fett sehr gute Übereinstimmung. Dementsprechend weichen die Einzelergebnisse bei den ätherlöslichen Nichtfettstoffen nicht unbedeutend voneinander ab; diese werden somit bei Doppelanalysen derselben Probe nicht jedesmal in gleicher Menge vom Ä. aufgenommen, sondern in wechselndem Verhältnisse (vgl. vorsteh. Ref.). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 461—66. 15/12. [5/11.] 1915. Leipzig. Lab. d. Firma Dr. N. Gerbers Co. m. b. H.) Rühle.

I. Greenwald, *Die Verwendung von Trichloressigsäure als Protein ausfällendes Mittel.* Vf. wendet sich gegen Kober und Graves (S. 235), die ihm die erste Verwendung von Trichloressigsäure als Protein ausfällendes Mittel zuschreiben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2604—5. November 1915. New York. Roosevelt Hospital. Harriman Research Lab.) Steinhorst.

C. Reichard, *Über die Reaktionen des Kombé- und Gratusstrophanthins, bezw. die Unterscheidung dieser Glucoside.* Bringt man an die beiden Enden eines Objektträgers je eine kleine Menge der beiden Strophanthine und befeuchtet die Präparate mit etwa 90%ig. H_2SO_4, so löst sich das Kombéstrophanthin fast sofort zu einer farblosen Fl. auf, während das Gratusstrophanthin dazu längere Zeit beansprucht. Mit konz. H_2SO_4 färbt sich das Kombéstrophanthin nach einigen Augenblicken in der Kälte intensiv chromgrün, während das Gratusglucosid in der Kälte unverändert bleibt. In der Hitze färben beide Strophanthine die H_2SO_4 grün. Wird nach dem erstmaligen Erscheinen der Grünfärbung nicht weiter erhitzt, so geht Kombéstrophanthin nach einiger Zeit in eine taubengraublaue, amorphe Ausscheidung über, während das Gratusstrophanthin keine Veränderung dieser Art zeigt. — Gratusstrophanthin ist in Ggw. von $K_2Cr_2O_7$ in h. W. ll.; beim Erkalten scheidet die Lsg. ginsterstrauchähnliche, verzweigte Krystalle ab. — Verreibt man die Glucoside mit Natriummetavanadat u. W. u. läßt die M. eintrocknen, so erhält man gelbliche Rückstände. Mit verd. H_2SO_4 löst sich der Kombérückstand farblos auf. Konz. H_2SO_4 färbt den Gratusrückstand in der Kälte zuerst braun, dann grün.

Rührt man Gratusstrophanthin mit etwas Diphenylamin und W. an, erwärmt, bis sich ölige Kugeln bilden, läßt erkalten u. gibt konz. H_2SO_4 hinzu, so entsteht nach wenigen Augenblicken eine tiefblaue, nicht beständige Färbung. Schließlich erhält man eine chromgrüne, trübe Lsg., in der sich nadelförmige Krystalle ausscheiden. — Löst man Gratusstrophanthin in Chloralhydrat u. wenig W., dampft die Lsg. zur Trockene und gibt konz. H_2SO_4 hinzu, so erhält man bei gelindem Erwärmen eine nicht sehr beständige braunrote Färbung. Kombéstrophanthin gibt unter den gleichen Bedingungen eine grüne Färbung, die in der Wärme in Violettblau übergeht. — Mischt man die Glucoside mit α-Naphthol und etwas Wasser,

trocknet die Masse ein und befeuchtet sie mit 25%ig. HNO_3, so gibt die Kombé mischung eine dunkelgrauschwarze Färbung, während die Gratusmischung unver ändert bleibt. Die Gemische der beiden Glucoside mit β-Naphthol werden durch HNO_3 bereits in der Kälte schön rotbraun gefärbt. — Gemische der beiden Glucoside mit wenig α-Nitroso-β-naphthol lösen sich in k. 25%ig. HNO_3 farblos auf auf Zusatz von konz. H_2SO_4 erhält man beim Kombéstrophanthin eine himbeerrote Färbung, während sich die Lsg. des Gratusstrophanthins nicht verändert. — Wegen weiterer Rkk. sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle **56**. 159—63 22/4.; 174—78. 29/4. 1915.) DÜSTERBEHN.

H. K. Benson und **Thos. G. Thompson**, *Der Gerbstoffgehalt von Coniferen der Küste des Großen Ozeans.* Von den Gerbstoffliefernden der pacifischen Küste steht an erster Stelle die Hemlockfichte mit einem Durchschnittsgehalt von 15% Gerbstoff in der Rinde. Die Vff. haben zahlreiche Proben von Rinden der Douglasfichte und der Westtanne eingehenden Unterss. unterzogen und kommen bei ersterer auf einen Mittelwert von 5%, bei letzterer von 4% Gerbstoff. Zur Best. benutzten sie folgenden App. (Fig. 8): 50—75 g der feingepulverten Mittelprobe werden in den Perkolator *A* gegeben, in *B* wird W. zum Sd. erhitzt, die Dämpfe streichen durch *C*, werden in *D* kondensiert und tropfen auf den Inhalt von *A*, beladen sich hier mit den l. Anteilen und hebern sich durch *E* ab. Das Gesamtlöslich wird in üblicher Weise analysiert. Betreffs der Tabelle muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 915—16. Nov. [31/8.*] 1915. Seattle, Lab. f. industr. Chemie d. Washington-Univ.) GRIMME.

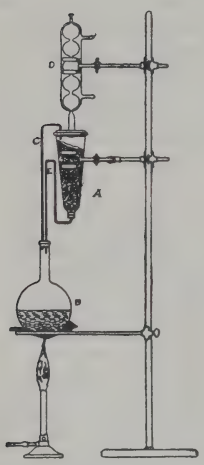


Fig. 8.

E. Morin, *Neue Untersuchungen über die von reinem Anisöl absorbierten Jodmengen.* Der Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß bei der Bestimmung des Anisölgehaltes von Likören nach der Jodzahlmethode zu hohe Werte erhalten werden, daß demnach die allgemein benutzte Jodzahl von 1,391 zu niedrig ist. Beistt. der Jodabsorption von 0,8, 1 u. 1,20%ig. alkoh. Lsgg. von reinem Anisöl ergaben, daß die Jodzahl nicht konstant ist, sondern mit dem Anisölgehalt der Fl. schwankt. Gefunden wurden die Werte 1,6510, 1,7018 und 1,7356, im Mittel 1,6961. Dieser Mittelwert kann nur bei Likören, deren Anisölgehalt etwa 1% beträgt, benutzt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 49—52. März. [2/1.] 1915. Besançon. DÜSTERBEHN.

R. Marcille, *Bestimmung der Jodzahl in den alkoholischen Flüssigkeiten nach der Hüblschen Methode. — Jodzahl der ätherischen Öle.* (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 52—57. März 1915. — C. **1915**. I. 1095.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

E. L. Knoedler, *Wiedergewinnung von Ammoniak aus Abfallaugen.* Beschreibung eines praktischen App. für den Großbetrieb nebst Rentabilitätsberechnungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1061—64. Dez. [22/5.] 1915. Glastcester, N. J. WELSBACH Co.) GRIMME.

James H. Payne, *Wiedergewinnung von Kalk aus ätzenden Abfallaugen.* Beschreibung einer praktischen Anlage für den Großbetrieb, erläutert an einer Schemazeichnung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1056—59. Dez. [18/10.] 1915. Baltimore.) GRIMME.

R. C. Sullivan und **W. C. Taylor**, *Ein neues Glas; die Ausnutzung der niedrigen Reflektivität des Glases für strahlende Hitze.* Bericht über Verss. mit *Borosilicatglas.* Backverss. in Zinn- und Glasformen ergaben stärkeres Aufgehen und dunklere Färbung des Backgutes in Glas. 1 l W. wurde in gleichgroßen Schalen in gleicher Zeit bei gleicher Temp. des Versuchsofens in dünnem Glase auf 89,4°, in dickem Glase auf 86°, in Aluminium auf 78°, in Zinn auf 73,3°, in emailliertem Steinzeug auf 82° erhitzt. Die Widerstandsfähigkeit gegen Wurf war bedeutend größer als bei allen anderen untersuchten Glas-, Porzellan- und Steinzeugschalen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1064—65. Dez. [19/8.] 1915. Corning, N. Y. Corning Glaswerke.) GRIMME.

J. Hudec, *Über die Saturation überhaupt und insbesondere mit 1% Kalk.* Vf. ergänzt seine früheren Mitteilungen hierüber (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 502 u. **34**. 164; C. **1910**. I. 486) durch Angaben über ein von ihm eingeführtes Saturationsverf. unter Zusatz der für die Erreichung der höchst erzielbaren Alkalität benötigten Kalkmenge, also unter Vermeidung überschüssigen Kalkes. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**. 189—91. Januar.) RÜHLE.

Edmund O. von Lippmann, *Fortschritte der Rübenzuckerfabrikation 1915.* Zusammenfassende Besprechung neuer Erfahrungen über den Anbau und die Verarbeitung der Zuckerrübe, sowie über die chemische Unters. der Erzeugnisse der Fabrikation. Zum Schlusse berührt Vf. allgemeine Fragen der Rübenzuckerindustrie betr. die durch den Krieg geschaffenen Verhältnisse. (Chem.-Ztg. **40**. 69—71. 19/1.) RÜHLE.

G. A. Russel, *Harze aus Hopfen verschiedener Gegenden.* Die Bewertung des Hopfens geschieht auf Grund des Gehaltes an Weich- und Hartharz, außerdem werden Wachs, W. und Asche bestimmt. In der Regel werden die Beststs. so ausgeführt, daß ein großes, gepulvertes Durchschnittsmuster (1500 g) mit PAe. (Kp. 35 bis 60°) kalt perkoliert wird, wobei Weichharz und Wachs in Lsg. gehen. 100 g des ausgezogenen Gutes werden mit Ä. in der Wärme extrahiert. Vf. führt den experimentellen Nachweis, daß diese zeitraubende kostspielige Methode vorteilhaft durch h. Extraktion mehrerer Proben von 10 g (mit Seesand fein verrieben) ersetzt werden kann. Zunächst wird mit PAe. extrahiert (Weichharz + Wachs), sodann mit Ä. (Hartharz). Die Trennung von Weichharz und Wachs findet durch Fällung des letzteren aus der konz. PAe.-Lsg. mittels Methylalkohol statt. Die Ausbeuten sind höher und entsprechen besser der Wirklichkeit. In mehreren Tabellen sind die so gefundenen Werte für Hopfen verschiedenster Provenienz zusammengestellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1033—35. Dez. [3/7.] 1915. Washington, D.C. Bureau of Plant Industry.) GRIMME.

Konrad W. Jurisch, *Rauchfragen.* Es wird darauf hingewiesen, daß man bei der gegenwärtig zunehmenden Verwendung minderwertigen Brennmateriales die vorhandenen Feuerungen diesem anpassen muß. Selbst, wo dies geschieht, muß man vermehrte Rauchentw. erwarten, um so mehr dort, wo dies nicht geschieht, wo man z. B. an Stelle von Koks ohne jede Änderung der Feuerung Briketts brennt. Ferner wird ausführlich erörtert, daß die Annahme, Braunkohlenbriketts

wären infolge ihres gegenüber Steinkohlen und Koks geringen S-Gehaltes der empfehlenswerteste Brennstoff, irrtümlich ist. (Chem.-Ztg. **40**. 25—26. 5/1.) RÜHLE.

P. Rohland, *Die technische Verwertung unserer Abfallprodukte.* V. (IV. vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. **21**. 273; C. **1915**. II. 1160.) Nähere Besprechung der Verwertung verdorbenen Fleisches von Tieren in Fleischvernichtungs- und Tierkörperverwendungsanstalten, der dabei gewonnenen Erzeugnisse, wie Fett, Leimgallerte und Fleischmehl, und der Behandlung der Abwässer solcher Anstalten. Weiterhin wird die Verwertung städtischer Abfälle, wie Hausmüll, Kehricht u. a., sowie städtischer Abwässer besprochen und darauf hingewiesen, daß sich nach dem Kriegsausschusse für Öle und Fette aus Bucheneckern ein Öl gewinnen lasse, das zur Seifendarst. und als Speiseöl dienen kann. Aus 100 kg Bucheneckern können 16—20 kg Öl gewonnen werden; die Preßrückstände sind als Viehfutter brauchbar. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **21**. 353—57. 15/12. [29/8.] 1915.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12m. Nr. 290445 vom 22/11. 1913. [26/2. 1916].

Wilhelm Lampe, Hameln a. d. Weser, *Verfahren zur Herstellung von Bariumoxyd*, gekennzeichnet durch die Anwendung eines mit flammenloser Oberflächenverbrennung arbeitenden Glühofens mit heb- u. senkbarem Flammenfilter.

Kl. 13b. Nr. 290333 vom 21/7. 1914. [22/2. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 287863; C. **1915**. II. 1035.)

Berthold Bleicken, Hamburg-Gr. Borstel, *Vorrichtung zur Herstellung von destilliertem Wasser.* Mit dem Wasserraum des Verdampfers steht eine Hilfspumpe in Verbindung, deren Fördermenge durch den Wasserspiegel geregelt wird, um den Wasservorrat im Verdampfer möglichst beständig zu erhalten.

Kl. 22a. Nr. 290398 vom 24/4. 1914. [24/2. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen.* Aus den Monoazofarbstoffen aus einer Diazoverb. u. der 2,4'-Aminobenzoylamino 5-oxynaphthalin-7-sulfosäure durch Weiterdiazotierung u. Vereinigung mit Aminoarylacetylderivaten der 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure werden Disazofarbstoffe erhalten (vgl. Patentschrift 205661; C. **1909**. I. 961). Es wurde gefunden, daß durch Kupplung der Diazoverbb. dieser Disazofarbstoffe mit Resorcin oder m-Aminophenol rote Baumwollfarbstoffe entstehen, die durch Nachbehandeln mit Formaldehyd auf der Faser sehr waschechte gelbrote bis blaurote Färbungen liefern. Die neuen Farbstoffe besitzen die für Formaldehyd-entwicklungsfarbstoffe wertvolle Eigenschaft, in halbwollenen Geweben die Baumwolle sehr kräftig zu decken, die tierische Faser dagegen fast ungefärbt zu lassen.

Kl. 22a. Nr. 290437 vom 12/4. 1913. [24/2. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man tetrazotierte Diaminodiphenylharnstoffe in beliebiger Reihenfolge einerseits mit einer Aminooxynaphthalinsulfosäure oder einem Derivat derselben und andererseits mit Resorcin kuppelt. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, durch Nachbehandlung auf der Faser mit Formaldehyd waschechte und lichtechte Färbungen zu liefern.

Schluß der Redaktion: den 28. Februar 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 12.** **22. März.**

Apparate.

W. Roth, *Demonstrationsluftthermometer und einige thermische Versuche aus Physik und Chemie.* Das Luftthermometer ist eine verbesserte Form des App. von CIAMICIAN. Ein walzenförmiges Glasgefäß mit drei kleinen Glasknöpfen zum Aufspulen von Draht trägt ein zweimal rechtwinklig gebogenes, enges Glasrohr mit Schwanzhahn und zwei Sicherheitskugeln an dem längeren, freien Schenkel, der in einer alkoh. Farbstofflsg. steht. Unter Benutzung des Schwanzhahnes bringt man durch Ansaugen die gefärbte Fl. auf einen passenden Stand in dem freien Schenkel. Die durch Temperaturänderungen im Luftgefäß bedingten Änderungen des Standes verfolgt man auf einer zwischen den beiden Sicherheitskugeln angebrachten Skala. Der App. mit Zubehör ist von GUNDELACH, Gehlberg (Thüringen), zu beziehen. Beschrieben wird die Best. der Joulewärme, ein kryoskopischer Vers. über die fast doppelt so große Gefrierpunktserniedrigung des W. durch NaCl wie durch die gleiche Menge Harnstoff, ein Vers. über das Gesetz der konstanten Wärmesummen (B. des Magnesiumammoniumchlorids aus Mg, HCl und NH_3 oder aus NH_3, HCl und Mg) und ein Vers. über das Prinzip des kleinsten Zwanges (Auflösung von Stoffen in W. unter Wärmebindung oder Wärmeentw.). Bei dem ersten Vers. stellt man das mit dem Leitungsdraht umwickelte und mit Watte umhüllte Luftgefäß in einen WEINHOLDschen Becher, bei den anderen steht das Gefäß und ein Reagensglas, in dem der Vorgang stattfindet, in einem als Calorimetergefäß dienenden WEINHOLDschen Becher. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **28**. 317—20. November 1915. Greifswald.) FRANZ.

Alexander Friedmann, *Ein flammenloser, versendbarer Brutschrank.* Zur Aufnahme des Materials dient die Aushöhlung eines doppelwandigen Blechtopfes, zwischen dessen Doppelwänden der durch eine verschraubbare Öffnung zugängige Hohlraum 3500 ccm W. faßt. Die Aushöhlung ist mit passenden Gestellen zur Aufnahme von Kulturschalen u. Röhrchen versehen u. durch einen gut passenden Metalldeckel verschließbar. Das Ganze kommt in ein mit Filz ausgefüttertes Futteral. Bei den gewählten Dimensionen hat $^1/_2$ Stde. nach Einfüllen von 44° warmem W. in den Hohlraum der Innenraum 40°, und fällt die Temp., wenn nun der App. verschlossen wird, in 24 Stdn. nur auf 31—29°. Der App. ist von PAUL ALTMANN in Berlin NW., Luisenstraße 47, zu beziehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 364—67. 31/1. Königsberg i. Pr. Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

W. Senften, *Eine Modifikation des Lungeschen Schüttelgefäßes.* Bei der neuen Form des *Lungeschen Nitrometers* kann die Lsg. der Substanz im „Zersetzungsgefäß" selbst vorgenommen werden, wodurch die Analyse wesentlich beschleunigt wird.

Ferner wird eine *neue Gasbürette* beschrieben, die sich durch ihre Konstruktion, bezw. Einteilung besonders für die Ablesung des Gasrestes von Gasgemischen

eignet, deren Volumen sich nach Absorption der einen Komponente derart verringert, daß beim Arbeiten mit einer gewöhnlichen Bürette ohne Überführung des Gasrestes in eine kleinere Bürette die Ablesung unmöglich sein würde. Beide App. sind von der Firma K. KIRCHNER, Bern, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **40**. 39—40. 8/1.) JUNG.

Otto Bechstein, *Aluminium als Baumaterial für Apparate der chemischen Industrie.* Es werden die Vorteile erörtert, die die Einführung von Apparaten und Gefäßen aus Aluminium für verschiedene Fabrikbetriebe gebracht hat. (Chem. Apparatur **3**. 17—19. 25/1.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Smits, *Molekularallotropie und Phasenallotropie in der organischen Chemie.* Vf. bezeichnet als Phasenallotropie das Auftreten einer Substanz in mehreren Phasen, als Molekularallotropie das Auftreten verschiedener Arten von Molekülen der gleichen Substanz (Isomerie). Systeme mit Isomeren, die sich nicht mit merklicher Geschwindigkeit ineinander umwandeln, stellen dabei falsche Gleichgewichte (Pseudosysteme) dar. Vf. diskutiert eingehender die Systeme aus einer allotropen Substanz (zwei Isomere) u. einem Lösungsmittel, die in Wahrheit binär sind, sofern sich das Gleichgewicht zwischen den Isomeren herstellen würde, scheinbar aber ternär, solange beide Isomere als zwei unabhängige Bestandteile angesehen werden. Er leitet eine allgemeine Beziehung für Isomere und auch für Polymere ab, mit deren Hilfe man über die Stabilität des einen oder anderen Isomeren mit Hilfe von Konzentrationsbestst. in verschiedenen Lösungsmitteln unterscheiden kann. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1915**. 346—62. 8/9. [23/6.] 1915. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) BYK.

A. Smits, *Der anscheinende Widerspruch zwischen Theorie und Praxis bei der Krystallisation allotroper Substanzen aus verschiedenen Lösungsmitteln.* (Vgl. SMITS u. ATEN, S. 321 u. vorsteh. Ref.) Vf. leitet eine Beziehung zwischen den Sättigungskonzentrationen zweier Isomeren u. den dem Gleichgewicht innerhalb der Lsg. entsprechenden Konzentrationen ab. Hiernach sollte es nicht möglich sein, ein Isomeres durch Benutzung verschiedener Lösungsmittel in ein anderes überzuführen. Dies ist indes doch der Fall. Der scheinbare Widerspruch löst sich dadurch, daß die Theorie des Vfs. von Gleichgewichten handelt, während sich die Frage in der erwähnten Falle um spontane Krystallisation dreht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1915**. 363—69. 8/9. 1915. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.; Sep. v. Vf.) BYK.

L. Gay, *Theoretische Studie über chemische Gleichgewichte.* Vf. stellt Kriterien dafür auf, in welchen Fällen der Zusatz eines bei einem Gleichgewicht beteiligten Körpers zur B. oder zum Verschwinden dieses Körpers führt. Er behandelt dabei den Fall eines Gemisches idealer Gase, sowie eines fl. Gemisches bei konstantem Druck und konstanter Temp., sowie auch bei konstanten Volumen und konstanter Temp. Hieraus ergibt sich, daß das Prinzip von LE CHÂTELIER nicht allgemein gilt. (Journ. de Chim. physique **13**. 402—13. 31/12. [14/9.] 1915. Vogesen-Armee. BYK.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte. II.* (Vgl. S. 126.) Ausdehnung der Betrachtungen auf quaternäre Systeme. (Koninkl.

Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1915**. 689—98. 24/11. 1915. Leiden. Anorg.-chem. Lab.; Sep. v. Vf.) Byk.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte. IV.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Druck-Temperaturdiagramme wurden in anderer Weise dargestellt. Kennt man die Gesamtheit der Phasen in einem invarianten Punkte, so läßt sich der zugehörige Diagrammtypus ableiten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1915**. 878—86. 18/12. 1915. Leiden. Anorg.-chem. Lab.; Sep. v. Vf.) Byk.

E. Briner, *Gleichzeitiger Einfluß sehr hoher Drucke und Temperaturen auf chemische Phänomene; kosmische Anwendungen: chemischer Ursprung der Sonnenstrahlung; Diskussion der Arrheniusschen Theorie.* Setzt man ein chemisches System, das bei mäßigen Drucken vollständig in Atome zerfällt, sehr hohen Drucken aus, so bilden sich Komplexanhäufungen, die Atome und Moleküle von einfachen und zusammengesetzten Körpern enthalten. Das Vorhandensein chemischer Verbb. ist daher im Innern sehr heißer gasförmiger Gestirne möglich. Mit Hilfe der Formeln der chemischen Mechanik, jedoch unter Berücksichtigung einer weitgehenden Extrapolation, wird berechnet, von welcher Größenordnung die Drucke sein müßten, bei denen eine H_2-Masse, die einer bis zur Höhe derjenigen des Sonneninnern anwachsenden Temperatur ausgesetzt wird, H_2-Moleküle von verschiedener Konzentration bildet. Bei dem jetzigen Stande der Kenntnisse über die Systeme, die sich bei sehr hohen Drucken und Temperaturen bilden, klärt die Arrheniussche auf der Zers. stark endothermischer Verbb. aufgebaute Theorie die Frage nach dem Ursprung der Sonnenstrahlung nicht genügend auf. Wenn man das Sonneninnere mit einem System vergleicht, das freie Atome u. Moleküle von Elementen und Verbb. enthält, kann man die regelmäßige Energieausstrahlung bei fortschreitender Erkaltung durch Verschiebung des Gleichgewichtes im Sinne der B. von Molekülen aus Atomen gut verstehen. Aber die auf diese Weise frei werdenden Energiemengen sind um mehr als 50000mal kleiner als die zur Erhaltung der Sonnenstrahlung erforderlichen. Will man sich an eine rein chemische Theorie halten, muß man voraussetzen, daß das Atom nicht die letzte Form der molekularen Dissoziation auf chemischem Wege ist, und kommt daher durch kosmische Betrachtungen auf die Theorie eines weiteren Zerfalles der Atome. (Journ. de Chim. physique **13**. [4] 465—87. 31/12. [Oktober.] 1915. Lab. de Chimie technique et théorétique de l'Université de Genève.) Byk.

Hermann Schelenz, *Zur Geschichte der Volumgewichtsermittlung.* Wiedergabe alter Literaturstellen, die sich auf die Ermittlung des spezifischen Gewichts beziehen. (Chem.-Ztg. **39**. 913—15. 1/12. 1915. Cassel.) Jung.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte der Volumgewichtsermittlung.* Entgegnung auf die Arbeit von H. Schelenz (vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. **39**. 985—86. 25/12. 1915.) Jung.

Ettore Cardoso, *Betrachtungen über die kritische Opalescenz.* Der Mangel an Übereinstimmung zwischen den Angaben verschiedener Beobachter betreffend das Intensitätsmaximum und das Sichtbarkeitsintervall der Opalescenz hängt wahrscheinlich mit der verschiedenen Art der Füllung der Röhren mit den komprimierten Gasen zusammen. Die Theorie, die eine Emulsion der beiden makroskopischen Phasen annimmt, wird den Verss. nicht gerecht. Das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gibt dagegen Rechenschaft davon, warum man

die kritische Opalescenz bei Gasen mit niedriger kritischer Temp. nicht beobachten kann. (Journ. de Chim. physique **13**. 414—25. 31/12. [September] 1915. Neapel.) Byk.

H. Nordenson, *Über die vermutete „zerstäubende" Wirkung des Lichtes.* (Vgl. Lüppo-Cramer, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **15**. 125; C. **1915**. II. 820.) Ein näheres Eingehen auf die Aufsätze von Lüppo-Cramer zeigt, daß diese nicht nur keine Stütze für die Zerstäubungstheorie beibringen, sondern daß auch die bisher als Dispersionsvorgang bezeichnete Strukturänderung des AgJ vielmehr als eine Reifung, d. h. Dispersitätsverminderung, zu betrachten ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **15**. 288—92. Januar 1916. [8/10. 1915.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) Byk.

Adolf Hnatek, *Versuche zur Anwendung strenger Selektivfilter bei spektralphotometrischen Untersuchungen. I. Die Abhängigkeit der Gradation der Bromsilbergelatine von der Wellenlänge.* Aus Unterss. des Vfs. an orthochromatischen Platten folgt, daß an denjenigen Stellen des Spektrums, die infolge der Sensibilisation eine der Blauempfindlichkeit der Platte äquivalente Empfindlichkeit annehmen, auch der Gradationsverlauf ein dem Verlauf der Gradation im blauen Teil des Spektrums äquivalenter wird. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **15**. 271—88. Januar 1916. [18/10. 1915.] Wien.) Byk.

Alfred Albertosi, *Formel zur Berechnung der Verdampfungswärme nichtassoziierter Flüssigkeiten.* Unter der Annahme, daß sich zwei kugelförmige Moleküle proportional dem Prod. der Massen und umgekehrt proportional der sechsten Potenz der Entfernung anziehen, leitet Vf. für die Verdampfungswärme die Formel ab:

$$(1)\quad L = \alpha(\delta^{5/3} - \delta'^{5/3}) - \beta\delta'\left(1 - \frac{\delta'}{\delta}\right) + p(v' - v).$$

Dabei sind α und β spezifische Konstanten der Substanz, v und v' die Volumina der Gewichtseinheiten der Fl. und des gesättigten Dampfes bei der Siedetemp. unter dem Druck p; $\delta = \frac{1}{v}$, $\delta' = \frac{1}{v'}$. Für tiefere Tempp. fällt in Formel (1) wegen der Kleinheit von δ' das zweite Glied weg, und die so vereinfachte Formel stimmt gut für *Äthylacetat* und *Methylformiat* in dem in Betracht kommenden Temperaturbereich. Vernachlässigt man auch $\delta'^{5/3}$ im ersten Glied, so erhält man die bekannte Beziehung, daß bei niedrigen Tempp. die Verdampfungswärme linear mit wachsender Tempp. abnimmt. Die allgemeine Formel (1) wird für *Octan*, *Isopentan*, *Propylacetat*, *Methylbutyrat*, CCl_4, *Äthyläther*, *Bzl.*, CO_2 geprüft und ergibt eine Genauigkeit von 0,2—0,5%. (Journ. de Chim. physique **13**. 379—89. 31/12. 1915. [14/7. 1914].) Byk.

Alfred Albertosi, *Thermisches Ausdehnungsgesetz der Flüssigkeiten unterhalb der normalen Siedetemperatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe der angegebenen Formel für die Verdampfungswärme leitet Vf. für die D. δ der Fl. bei der absol. Temp. T, die hinreichend tief unterhalb des kritischen Punktes liegen muß, ab: $\delta^{5/3} = A - BT$. A und B sind zwei individuelle Konstanten. Die Formel stimmt sehr gut für *n. Octan*, *Methylbutyrat*, *Methylisobutyrat*, $SnCl_2$, *n. Heptan*, *Amylbromid*, *Äthyl-Äthylformiat*, *Amylacetat*, $TiCl_2$, *Amylvaleriat*, *Propylacetat*, *Methyljodid*. (Journ. de Chim. physique **13**. 390—98. 31/12. 1915. [14/7. 1914].) Byk.

G. Gruber, *Mikrochemische und mikroelektrische Versuche mit Metallwolle für Schülerübungen.* Metallwollfäden kann man zur mkr. Beobachtung der B. von

Metallbäumen und zur Herst. kurzgeschlossener Mikroketten und mkr. Konzentrationsketten benutzen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **28**. 305—17. November 1915. Königsberg.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

A. Smits und **S. C. Bokhorst**, *Dampfdrucklinien im System Phosphor.* IV. (Vgl. SMITS, BOKHORST etc., Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **17**. 973; **22**. 1145; C. **1915**. II. 522. 580.) Die früheren Dampfdruckmessungen der Vff. haben darin eine Fehlerquelle, daß sich beim Erhitzen von weißem P oberhalb 324° dieser zum Teil in violetten unter Wärmeentw. umwandelt, und daß daher die Temp. des P selbst höher ist als die der Umgebung. Im Gegensatz zu den früheren Verss. wird daher jetzt das Thermometer in unmittelbare Berührung mit dem P gebracht. Aus den so verbesserten Messungen ergibt sich, daß fl. weißer P als unterkühlter fl. violetter P anzusehen ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1915**. 106—16. 13/7. 1915. Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.; Sep. von Vff.) BYK.

Paul Scherrer, *Die Rotationsdispersion des Wasserstoffs.* (*Ein Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Wasserstoffmoleküls.*) DEBYE hat (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. **1915**. 1) kürzlich ein besonders einfaches Modell für das H_2-Molekül, bestehend aus zwei positiv geladenen $\overset{+}{H}$-Kernen und zwei in ihrer Mittelebene rotierenden Elektronen, angegeben u. auf Grund desselben mit Hilfe der Gesetze der Mechanik, des COULOMBschen Gesetzes u. der Quantenhypothese die Dispersion des H_2 berechnen können. Bei der großen Unklarheit, die der Formulierung der Wrkg. eines Magnetfeldes anhaftet, erscheint es von besonderem Interesse, das Verhalten eines derartigen H_2-Modells unter Einw. eines Magnetfeldes zu untersuchen. Als Effekt wählt Vf. die magnetische Drehung der Polarisationsebene. Er versucht, dieselbe nach Größe und Dispersion vollständig unter alleiniger Benutzung universeller Konstanten vorauszusagen. Vf. berechnet zunächst die veränderte Bewegung der Elektronen bei einem H_2-Modell, dessen Konstitution durch vorläufige Weglassung der Quantenhypothese noch nicht vollständig festgelegt ist. Als störende Kräfte kommen die bekannten, der Geschwindigkeit proportionalen Kräfte des Magnetfeldes, sowie die elektrischen Kräfte einer beliebig polarisierten, auffallenden Lichtwelle in Betracht. Die allgemeinen Gleichungen werden im Sinne der Störungsrechnung durch sukzessive Annäherung gelöst. Als Resultat ergibt sich dabei, daß das ganze Gas nach Anlegen des Magnetfeldes aus Molekülen besteht, deren Elektronen um mittlere Bewegungen pendeln, die von der Orientierung des Moleküls in bezug auf das äußere Magnetfeld abhängig sind; das H_2-Gas ist hierdurch krystallinisch geworden. Dann wurden die nunmehr bekannten, inneren Bewegungen zur Berechnung des elektrischen Moments eines ccm des Gases benutzt. Es läßt sich unter Verwendung früherer Ergebnisse der Elektronentheorie behaupten, daß in Richtung der magnetischen Feldstärke sich eine rechts- u. eine linkszirkularpolarisierte Welle mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen. Der Geschwindigkeitsunterschied ist der Feldstärke in erster Näherung proportional. Bekanntlich ist diese zirkulare Doppelbrechung mit der Existenz der Drehung der Polarisationsebene identisch, und die VERDETsche Konstante erscheint auf Grund der Theorie als ganz bestimmte Funktion der Schwingungszahl des einfallenden Lichtes, in der außer der LOSCHMIDTschen Zahl N nur Ladung ε u. Masse μ des Elektrons u. das PLANCKsche Wirkungsquantum h vorkommen. Der Vergleich mit der Erfahrung wird in der Weise angestellt, daß aus

der gemessenen magnetischen Doppelbrechung des H_2 die Werte $\varepsilon = 4{,}60 \cdot 10^{-10}$ und $h = 6{,}64 \cdot 10^{-27}$ in befriedigender Übereinstimmung mit den anderweitig bestimmten Werten dieser Konstanten berechnet werden. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1915**. 179—85. 1/6. 1915. Göttingen. Theoret. Abteil. d. Physikal. Inst.) Byk.

Albert Colson, *Sättigungswärmen einiger Alkalisalze.* Die vom Vf. bestimmten Wärmetönungen bei Überführung von 1 Mol Salz in gesättigte Lsgg. für KNO_3, KCl, NH_4Cl ändern sich zwischen 5 u. 21° um mindestens 7%. Ihre Temperaturabhängigkeit ist aber immer noch geringer als die der entsprechenden Lösungswärmen bei Überführung des Salzes in verd. Lsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 458—61. 18/10. 1915.) Byk.

Albert Colson, *Über die Gleichgewichtswärmen und das Gesetz der gesättigten Lösungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Gleichgewichtswärme ist die Differenz der Sättigungswärme u. der Additionswärme, d. h. derjenigen Wärmetönung, die auftritt, wenn man zu einer beliebigen Menge gesättigter Lsg. so viel W. hinzufügt, wie nötig ist, um ein Grammol Salz in gesättigte Lsg. zu bringen. Die Gleichgewichtswärmen werden für $NaCl$, KNO_3, KCl, NH_4Cl bei Zimmertemp. bestimmt. Bei NaCl wechselt die Gleichgewichtswärme bei etwa 0° ihr Vorzeichen. Hiernach müßte bei dieser Temp. eine entsprechende Änderung der Löslichkeit auftreten. Aber diese nimmt merkwürdigerweise von —15° bis +108° regelmäßig zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 586—89. 15/11. 1915.) Byk.

Albert Colson, *Widersprüche zwischen der tatsächlichen und berechneten Löslichkeit verschiedener Natriumsalze.* (Vgl. vorst. Reff.) Ebensowenig wie für NaCl läßt sich für Na_2CO_3 die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit aus der Gleichgewichtswärme richtig berechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 787—90. 20/12. 1915.) Byk.

W. Voigt, *Das Dispersionsgesetz der magnetooptischen Effekte im Ultrarot bei Eisen und Kobalt.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1915**. 193—208. — C. **1915**. II. 1169.) Byk.

G. K. Burgess und **I. N. Kellberg**, *Über eine angebliche Allotropie des Kupfers.* Vff. bestimmen den Widerstand von Cu-Drähten zwischen 0 und 100° und finden dabei einen kontinuierlichen Verlauf. Sie schließen daraus, daß der von Cohen und Holdermann (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 419; C. **1914**. II. 121) angegebene Umwandlungspunkt des Cu bei 70° nicht existiert, und daß sich gewöhnliches Cu nicht in einem metastabilen Zustand befindet. (Journal of the Washington Academy of Sciences **5**. 657—62. 19/12. 1915. Washington. Bureau of Standards.) Byk.

B. Bogitch, *Über die gegenseitige Löslichkeit von Kupfer und Blei.* Pb u. Cu bilden zusammengeschmolzen zwei Schichten, wenn der Cu-Gehalt zwischen 34,5 und 87% liegt. Die Temperaturgrenzen für die Existenz einer derartigen Doppelschicht sind die Erstarrungstempp. der oberen Schicht (340°) und 375°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 416—19. 4/10. [27/9.] 1915.) Byk.

B. Bogitch, *Über die Erstarrungskurve des Systems Ammoniumnitrat-Bleinitrat.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Extrapolation der Kurve ergibt sich der F. des unterhalb des F. sich zersetzenden $Pb(NO_3)_2$ zu 450—470°. $Pb(NO_3)_2$ löst sich auffallend langsam in $(NH_4)NO_3$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 790—91. 20/12. 1915.) Byk.

Organische Chemie.

P. Carles, *Ein Betrug beim rohen und gereinigten Weinstein.* (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 147—51. 15/7. 1915. — C. **1915**. II. 783.) DÜSTERBEHN.

Frederick Daniel Chattaway und **William James Lambert**, *Monotrope polymorphe Anilide.* Es ist sehr wahrscheinlich, daß alle *Anilide* in drei Formen, nämlich in wolligen Fasern, in Nadeln oder Prismen u. in derben Krystallen krystallisieren; soweit noch nicht alle drei Formen beobachtet worden sind, mag dies an der Unkenntnis der Bedingungen oder der großen Umwandlungsgeschwindigkeit liegen. Die nähere Unters. des p-Bromacetanilids und des 2,4-Dibromacetanilids ergibt, daß beim Abkühlen einer h. alkoh. Lsg. lange Nadeln entstehen, die sich bei gewöhnlicher Temp. langsam wieder auflösen, während derbe Krystalle sich ausscheiden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt sehr vom Stoff und vom Mittel ab; in Bzl. und Chlf. ist sie groß, in 50%ig. A. sehr klein. Mit steigender Temp. nimmt die Geschwindigkeit schnell zu. Zwischen 0° und F. ist die derbe Form die beständige; hieraus folgt noch nicht, daß der Umwandlungspunkt oberhalb F. liegt, denn er kann auch bei tiefen Tempp. liegen, sich dann aber wegen zu geringer Umwandlungsgeschwindigkeit der Beobachtung entziehen. Diese Frage könnte durch Löslichkeitsbestimmungen entschieden werden; die beiden Anilide haben aber in dem kleinen Temperaturbereich, der wegen der Umwandlung nur zur Verfügung stand, für beide Formen parallele Löslichkeitskurven, so daß sie vorläufig als monotrop anzusehen sind.

Folgende Löslichkeiten in g auf 100 g alkoh. Lsg. wurden für: 1. *p-Chloracetanilid;* 2. *2,4-Dichloracetanilid;* 3a. *p-Bromacetanilid* (derb), 3b. (Nadeln); 4a. *2,4-Dibromacetanilid* (derb), 4b. (Nadeln); 5. *4-Chlor-2-bromacetanilid* (derb); 6. *2-Chlor-4-bromacetanilid* (derb) durch Wägen der Lsg. und ihres Rückstandes bestimmt:

	1.	2.	3a.	3b.	4a.	4b.	5.	6.
5°	—	—	4,244	4,569	2,480	3,062	—	—
10°	3,278	3,008	4,847	5,231	2,876	3,535	4,334	2,575
15°	3,777	3,564	5,561	5,981	3,382	4,049	5,088	2,961
20°	4,366	4,192	6,390	6,945	4,002	4,804	5,986	3,466
25°	5,040	4,962	7,300	—	4,714	—	7,043	4,095
30°	5,828	5,864	8,440	—	5,615	—	8,328	4,891
35°	6,700	6,937	9,715	—	6,686	—	9,844	5,820
40°	7,728	8,276	11,156	—	7,914	—	11,586	6,887
45°	8,918	9,750	12,767	—	9,357	—	13,718	8,186.

(Journ. Chem. Soc. London **107**. 1766—73. Dezember [1/11.] 1915. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Fr. Fichter und **Ephraim Elkind**, *Elektrochemische Versuche mit organischen Arsenverbindungen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1150; C. **1915**. II. 397.) Vff. untersuchten das Verhalten organischer As-Verbb. bei der elektrochemischen Reduktion. Für die Darst. von *p-Aminophenylarsinsäure* ist es vorteilhaft, ein Gemisch von 300 g Anilin u. 142 g Arsensäure, auf kleine Kölbchen verteilt, 12 Stdn. auf 150° zu erhitzen (vgl. BENDA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2367; C. **1908**. II. 782). Die Verss. an fetten und aromatischen Arsinsäuren haben gezeigt, daß das fünfwertige As in organischen Verbb. nur in saurer Lsg. durch elektrolytischen H reduziert wird. Die zu reduzierende Lsg. gibt man in eine Tonzelle, die mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens verschlossen ist; dieser trägt die kolben-

förmige gestielte Kathode und ein Gasableitungsrohr. Der Anodenraum besteht aus einem Becher, in welchem eine Bleischlange als Anode und als Kühler dient. Kathodenflüssigkeit: p-Aminophenylarsinsäure in $^2/_1$-n. HCl, Anodenflüssigkeit: $^2/_1$-n. HCl. Bei luftdichtem Abschluß der Zelle wird die Aminophenylarsinsäure über p-Aminophenylarsenoxyd hinweg zum *p-Aminophenylarsin* reduziert, das als Chlorhydrat gelöst bleibt:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2 \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2.$$

Bei ungenügendem Luftabschluß wird das Aminophenylarsin zu *p-Arsenoanilin* oxydiert (Hydrochlorid: gelb, swl.). Mit Hilfe des erwähnten App. wurde der Einfluß verschiedener Faktoren auf den Verlauf der Reduktion untersucht. Einfluß des Kathodenmaterials. Besonders wirksam erwiesen sich amalgamierte Zn-Kathoden. Weniger günstig arbeitete eine Hg-Kathode und eine amalgamierte Pb-Kathode, am ungünstigsten eine einfache Pb-Kathode. Die Steigerung der Stromdichte hat an Pb-Kathoden einen günstigen Einfluß; an amalgamierten Kathoden läßt sich keine Verbesserung der Ausbeuten erzielen. Einfluß der Zus. des Katholyten. Mitunter erfolgen auf der Oberfläche der Kathoden ölige Abscheidungen des Aminophenylarsins, infolge der Verarmung der Umgebung der Kathode an HCl; man kann dies vermeiden durch Anwendung von alkoh. HCl. Eine höhere Anfangskonz. als $^2/_1$-n. HCl ist dagegen ungünstig, weil das Hydrochlorid des Aminophenylarsins in konz. S. weniger l. ist und als weiße Schicht die Kathode bedeckt. NaCl-Zusatz hat ähnliche Wrkg. Bei Zugabe von $^5/_1$-n. NaCl zu der an einer amalgamierten Zn-Kathode in $^2/_1$-n. HCl erhaltenen farblosen Reduktionsflüssigkeit fällt das HCl-Salz quantitativ in Form weißer Nädelchen aus, die sich an der Luft gelb färben. Bei Verwendung von $^2/_1$-n. H_2SO_4 als Katholyten treten ähnliche Schwierigkeiten auf, da das Sulfat des p-Aminophenylarsins in verd. H_2SO_4 fast unl. ist. Gegen elektrolytische Reduktion in alkal. Mitteln ist p-Aminophenylarsinsäure völlig widerstandsfähig. Bei den Reduktionsverss. muß man sorgfältig kühlen, weil bei höherer Temp. Spaltung erfolgt nach der Formel:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2 + H_2 = NH_2 \cdot C_6H_5 + H_3AsO_3;$$

die arsenige S. wird dann an der Kathode zu AsH_3 reduziert.

Elektrolytische Reduktion des *p-Aminophenylarsenoxyds.* Die Verb. läßt sich in HCl-Lsg. glatt reduzieren; noch leichter erfolgt die Reduktion in $^2/_1$-n. NaOH. Bei dieser Reduktion bildet sich, auch bei völligem Luftabschluß, *p-Arsenoanilin.* Zunächst bildet sich wahrscheinlich p-Aminophenylarsin, das mit Aminophenylarsenoxyd zu p-Arsenoanilin umgesetzt wird:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO + H_2As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot As : As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2.$$

In alkal. Lsg. verläuft die Kondensation sehr rasch, und an Pb-Kathoden bekommt man p-Arsenoanilin mit theoretischer Ausbeute. An Hg-Kathoden in saurer Lsg. erhält man dagegen *p-Aminophenylarsin.* Kathoden aus Pb, aus amalgamiertem Pb u. amalgamiertem Zn arbeiten mit gleicher Stoffausbeute; Cu bleibt wesentlich zurück. — Daß p-Aminophenylarsenoxyd leichter reduzierbar ist, als p-Aminophenylarsinsäure, läßt sich elektrochemisch beweisen, indem ersteres sich an einer H entwickelnden Pt-Kathode in $^2/_1$-n. H_2SO_4 im Vergleich mit p-Aminophenylarsinsäure als ein wirksamer Depolarisator erweist. — *Phenylarsinsäure* wird in alkal. Lsg. nicht angegriffen. In einer Mischung von A. und wss. HCl wird sie zu *Phenylarsin* reduziert, das sich als Öl abscheidet. — o- und p-Nitrophenylarsinsäure kann in alkal. Lsg. so reduziert werden, daß nur die Nitrogruppe angegriffen wird. Bei der Reduktion von *o-Nitrophenylarsinsäure* in $^2/_1$-n. Na-Acetat an einer Pt-U-Rohrkathode wurde *Hydrazobenzol-o,o'-diarsinsäure*, $H_2O_3As \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot$

$C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$, erhalten; hellbraunes Pulver; l. in NH_3 und in konz. SS. mit roter Farbe; reduziert ammoniakal. $AgNO_3$; an der Luft bildet sich eine schokoladenbraune, nicht mehr reduzierend wirkende S. Neben der Hydrazoverb. bilden sich kleine Mengen *o-Aminophenylarsinsäure*. In HCl-Lsg. wird auch die Arsinsäuregruppe reduziert, und es bildet sich *o-Arsenoanilin* (Hydrochlorid). Die Reduktion von *p-Nitrophenylarsinsäure* in $NH_3 + (NH_4)_2CO_3$ lieferte zunächst die *Hydrazoverb.*, die an der Luft in *Azobenzoldiarsinsäure* (vgl. KARRER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2359; C. **1912**. II. 1629) überging. — Bei der elektrolytischen Reduktion der *Kakodylsäure* in der Tonzelle an der Pb-Kathode beobachtet man starken H-Verbrauch; an der amalgamierten Zn-Kathode erhält man in guter Ausbeute *Kakodyl*, das beim Öffnen der Tonzelle entflammt, und geringe Mengen *Dimethylarsin*, das sich mit dem H verflüchtigt. — Für die elektrolytische Oxydation der Kakodylsäure wählten Vff. alkal. Lsgg.; da die Kakodylsäure unter diesen Umständen an der Kathode nicht angegriffen wird, konnte man ohne Diaphragma arbeiten. Der anodische O wird von der Kakodylsäure unvollkommen ausgenutzt; als Endoxydationsprod. entsteht Arsensäure. Zur Entscheidung der Frage, ob Kakodylsäure sofort zu H_3AsO_4 oxydiert wird, wurde die $^4/_1$-n. NaOH, in der die Oxydation vorgenommen wurde, vor und nach der Elektrolyse auf den CO_2-Gehalt geprüft. Es ergab sich, daß zunächst *Monomethylarsinsäure* gebildet wird nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2AsO_2H + 4O = CO_2 + CH_3 \cdot AsO_3H_2 + H_2O,$$

welche dann weiter oxydiert werden kann zur Arsensäure:

$$CH_3AsO_3H_2 + 4O \rightarrow CO_2 + H_3AsO_4.$$

Die Monomethylarsinsäure wurde aus der Lsg. als Mg-Salz isoliert; amorph. — Elektrolytisches Leitvermögen der Arsinsäuren (bei 25°): *Phenylarsinsäure:* $\mu_\infty = 372$, $k_{\text{Mittel}} = 0{,}11$; *p-Aminophenylarsinsäure:* $\mu_\infty = 370$; $k_{\text{Mittel}} = 0{,}028$; *o-Nitrophenylarsinsäure:* $\mu_\infty = 370$, $k_{\text{Mittel}} = 0{,}17$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 239—50. 12/2. 1916. [9/12. 1915.] Basel. Anorg. Abt. Chem. Anstalt.) SCHÖNFELD.

L. Vanino und **Fr. Mussgnug**, *Über acetylsalicylsaures Wismut.* Gibt man eine konz. wss. Lsg. von 16 g Wismutnitrat und 6 g Mannit in eine Lsg. von 20 g acetylsalicylsaurem Na, so scheidet sich sofort ein Nd. von acetylsalicylsaurem Wismut, $C_{27}H_{21}O_{12}Bi$, ab, der nochmals in wenig Aceton gel. und mit möglichst wenig W. ausgefällt wird. Der F. ist unscharf; das Salz ist ll. in Aceton und Eg., wl. in Chlf. und Bzl., unl. in A., Ä. und Lg. Das Salz ist zersetzlich. Die physiologische Unters. ergab vor den bekannten Acetylsalicylaten keine Vorzüge. (Arch. der Pharm. **253**. 511—12. 8/1. 1916. [1/12. 1915].) DÜSTERBEHN.

Frederick Daniel Chattaway und **William James Lambert**, *Die Umwandlungspunkte der polymorphen Phthalylhydrazide* (vgl. S. 97). Aus der Löslichkeit der beiden Formen des *Phthalylphenylhydrazids* in A. in g auf 100 g Lsg.:

	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
gelblich	0,428	0,517	0,614	0,749	0,913	1,098	1,313
tiefgelb	0,438	0,518	0,602	0,730	0,883	1,055	1,257

folgt, daß der Umwandlungspunkt in der Nähe von 10° liegt. Unter Berücksichtigung der Löslichkeiten in Chlf., Essigester und Aceton in der Nähe von 10° findet man, daß der Umwandlungspunkt bei 9,5° liegt. Bei der sehr kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit bei etwa 10° und der geringen Dichtedifferenz der beiden Formen ist eine dilatometrische Best. nicht möglich. Die Löslichkeiten der beiden Formen bei 25° in verschiedenen Fll.:

	Bzl.	A.	Chlf.	Essigester	Aceton
gelblich	0,910	0,913	4,484	4,654	10,060
tiefgelb	0,882	0,883	4,324	4,489	9,963

stehen in einem konstanten Verhältnis zueinander, wodurch VAN'T HOFFS Folgerung, daß das Verhältnis der Löslichkeiten enantiotroper Formen eines Stoffes bei einer gegebenen Temp. vom Lösungsmittel unabhängig ist, bestätigt wird. Die Löslichkeit der beiden Formen des *Phthalylphenylmethylhydrazids* in A.:

	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
gelblich	0,705	0,819	0,999	1,302	1,697	2,239	2,922
orange	0,913	1,029	1,213	1,523	1,931	2,474	3,205

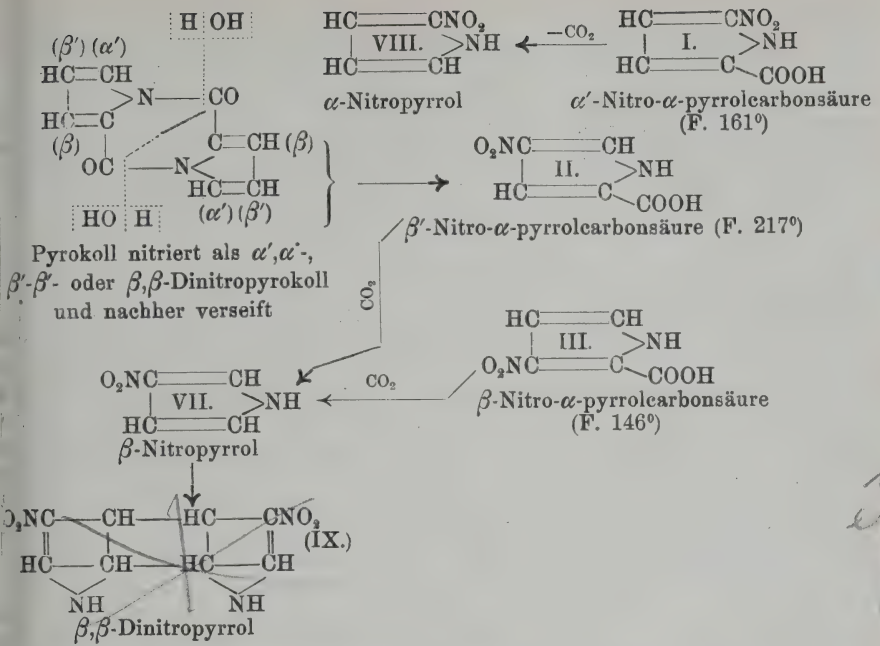
kann wegen der eintretenden Umwandlung nicht bis zum Umwandlungspunkt bestimmt werden, doch muß dieser nach der Extrapolation des Verhältnisses der Löslichkeiten in der Nähe von 55° liegen. Ferner wachsen in einem mit Aceton bedeckten Gemisch beider Formen bei 55° die gelblichen, bei 55,5° die orangen Krystalle. Bei der dilatometrischen Best. in Ggw. von Aceton oder Essigester wird der Umwandlungspunkt bei 55,1° gefunden. Löslichkeit der gelblichen Form bei 30°: 2,239 in A., 4,547 in Methylalkohol; der orangen Form: 2,474 in A., 5,033 in Methylalkohol. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1773—81. Dezember [1/11.] 1915. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Prosper H. Marsden, *Persisches Galbanum.* Es wird eine vom Persischen Golf stammende Probe Galbanum beschrieben, welche in einem ausgehöhlten Umbelliferenstamm verpackt war. Die Droge bestand aus einer orangegelben, klebrigen M., die matte Tränen von gelber Farbe enthielt, einen terpentinartigen, aber nicht moschusartigen Geruch und einen stark bitteren Geschmack besaß. Die Probe enthielt 7,36% W. und 2,29% Asche, gab die Umbelliferonreaktion, mit HCl erst beim Erwärmen eine rotviolette, mit Chlf. und Kalilauge beim Erhitzen eine braune Färbung. 78,55% des Gummiharzes waren in k. A. l.; von 5,93 g wurden gel. im Soxhletapp. 0,25 g von PAe., 2,875 g von Ä., 0,060 g von Methylalkohol, 0,340 g von 49° h. W. Der PAe.-Extrakt lieferte bei der Wasserdampfdest. eine geringe Menge eines farblosen Öles von charakteristischem Galbanumgeruch. Beschrieben wird ferner der Ausfall einiger HIRSCHSOHNschen Rkk. und der mkr. Bau der in der Probe aufgefundenen Früchte. (Pharmaceutical Journ. [4] **41**. 356—58. 18/9. 1915.) DÜSTERBEHN.

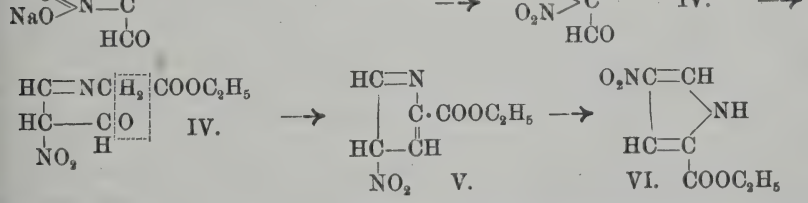
William Küster, *Über die Konstitution des Hämins und des Bilirubins.* Kritische Besprechung der Ansichten O. PILOTYS (vgl. LIEBIGS Ann. **406**. 348; C. **1914**. II, 1447) über die Konstitution des Blut- und Gallenfarbstoffes. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 152—60. 19/10. [7/9.] 1915. Stuttgart.) PFLÜCKE.

William J. Hale und **William V. Hoyt**, *Die Konstitution der Nitro-α-pyrrolcarbonsäuren.* Drei verschiedene symmetrische Dinitroderivate (α′α′, β′β′ u. ββ) des *Pyrokolls* sind möglich, durch Hydrolyse derselben müssen drei verschiedene (α′-, β′- und β-) *Nitro-α-pyrrolcarbonsäuren* gebildet werden.

Die drei nitrierten SS. sind von CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 103; **19**. 1080), sowie ANDERLINI (Gazz. chim. ital. **19**. 350) beschrieben. Die Konstitution derselben ist jedoch nicht festgestellt worden. Die Synthese der *β′-Nitro-α-pyrrolcarbonsäure* (II.) führte zur Identität einer der drei SS. Durch Kondensation von Na-Nitromalonaldehyd und Glycinäthylesterhydrochlorid kommt man zum β,β-Aldehydonitroäthylidenaminoessigsäureäthylester (IV.), aus welchem



durch innere Kondensation unter Ringbildung die labile Verb. (V.) gebildet wird, die durch Umlagerung in die stabilere Form (VI.) übergeht. Durch Verseifung des Esters (VI.) resultiert die S. II., die identisch ist mit der von ANDERLINI (l. c.) beschriebenen S. Die Konstitution der beiden SS. I. und III. ist durch Abbau zu den *Nitropyrrolen* (VII. u. VIII.) erwiesen. Die S. III. ergibt beim Erhitzen mit Naphthalin unter CO_2-Abspaltung das gleiche *β-Nitropyrrol* (VII.) vom F. 63,5° wie die S. II. Dieses β-Nitropyrrol ist identisch mit dem von ANGELI und ALLESSANDRI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [1] **20**. 311; C. **1911**. I. 1420) beschriebenen. Gleichzeitig wird das dimolekulare *Dinitrodipyrrol* (IX.) vom F. 101° gebildet. Die S. I. ergibt in gleicher Weise ein unstabiles Nitroprod., welches wahrscheinlich α-Nitropyrrol darstellt.



Experimenteller Teil. *β,β-Aldehydonitroäthylidenaminoessigsäureäthylester*, $C_7H_{10}O_5N_2$ = IV. B. durch gelindes Erwärmen äquimolekularer Mengen von Na-Nitromalonaldehyd (1,6 g) (Amer. Chem. Journ. **22**. 25; C. **99**. II. 609) u. Glycinäthylesterhydrochlorid (1,4 g) (FISCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. **33**. 151; C. **1902**. I. 1018) in 6—7 ccm 60—70% A. Nach 15—30 Min. langem Stehen fällt das gelbe Kondensationsprod. aus. Der Ester ist ll. in Aceton, Chlf., Essigester u. Eg., wl. in A., Ä., W. und Bzl., aus welchen es gut krystallisiert; swl. in CS_2 und CCl_4,

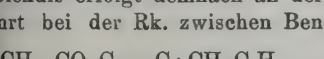
unl. in Lg. Aus A. oder W. dünne, schwachgelbe Prismen vom F. 104°. Gegen SS. ziemlich stabil, aus konz. HCl gut krystallisierbar. Mit Alkalien in das Pyrrolderivat umwandelbar. — *β′-Nitro-α-pyrrolcarbonsäureäthylester*, $C_7H_8O_4N_2$ = VI. B. durch Erwärmen von 1 g der vorstehenden Verbindung in 8 ccm 65%ig. A. mit 40 Tropfen 20%ig. NaOH-Lsg. auf 50°. Nach ½ Stde. scheiden sich aus dem roten Reaktionsgemisch rote Krystalle ab. Über 50° erwärmt, tritt starke Verteerung ein. Ll. in Aceton und Eg., wl. in A., Ä., Bzl., Chlf. und Essigester, swl. in W., CCl_4 und CS_2, unl. in Lg. Aus A. fast farblose, glänzende Prismen vom F. 174° — *β′-Nitro-α-pyrrolcarbonsäuremethylester*, $C_6H_6O_4N_2$. B. in analoger Weise; ll. in Aceton, wl. in A., Ä., Bzl., Chlf., Essigester und Eg., swl. in W., CS_2 und CCl_4, unl. in Lg. Aus A. fast farblose Prismen vom F. 198°. Identisch mit dem von ANDERLINI (l. c.) beschriebenen Prod. vom F. 197°. — *β′-Nitro-α-pyrrolcarbonsäure* $C_5H_4O_2N_2$ = II. B. durch Verseifung der vorstehenden Ester mit 20%ig. KOH (5—6 Stdn. Kochen.) In der Kälte neutralisierbar, aus dem neutralen Reaktionsgemisch erhält man durch Ausäthern die S. Ll. in A., Ä., Essigester und Aceton, wl. in W. und Eg., swl. in Chlf., Bzl., CS_2 und CCl_4, unl. in Lg. Aus h. W. schöne, farblose Nadeln, F. unter Zers. 217°. Identisch mit der von ANDERLINI (l. c.) beschriebenen S. vom gleichen F. Gemische beider SS. schmelzen bei 217°. — *Kaliumsalz*, $C_5H_3O_4N_2K$. L. in W., aus konz. Lsgg. Nadeln oder Prismen von hellgelber Farbe. — *Silbersalz*, $C_5H_3O_4N_2Ag$. Gelber, flockiger Nd.

β-Nitro-α-pyrrolcarbonsäure, $C_5H_4O_2N_2$ = III. B. durch Einfügen von 2 g Pyrokoll zu 40 g HNO_3 (D. 1,50) bei 4—10°. Das rote Reaktionsgemisch wird kurz auf dem Wasserbade erwärmt und dann in Eiswasser gegossen. Der dunkelgelbe nichtkrystalline Nd. von Dinitropyrokoll wird abfiltriert und sofort mit 20 ccm 20%ig. NaOH-Lsg. behandelt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe mit H_2SO_4 keine Ausfällung mehr ergibt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen mit H_2SO_4 neutralisiert und die gebildete S. durch Ä.-Extraktion gewonnen. Ll. in Aceton, A., Ä., Essigester oder Eg., wl. in Chlf., Bzl. oder W., swl. in CS_2 und CCl_4, unl. in Lg. *β′*-Nitro-*α*-pyrrolcarbonsäure ist in W. etwas leichter l. als diese S., während die *α′*-Nitro-*α*-pyrrolcarbonsäure weniger l. ist. Aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser in Form farbloser Nadeln krystallisierbar. F. der wasserfreien S. 146°. Identisch mit der von CIAMICIAN (Gazz. chim. ital. **12**. 39) beschriebenen S. — *β-Nitro-α-pyrrolcarbonsäuremethylester*, $C_6H_6O_4N_2$. B. aus dem Ag-Salz der S. und Methyljodid. Ll. in Aceton, wl. in A., Ä., Bzl., Essigester, Chlf. und Eg., wl. in W., unl. in Lg. Aus A. F. 162° — *α′-Nitro-α-pyrrolcarbonsäure*, $C_5H_4O_4N_2$ = I. B. neben der *β*-Nitro-*α*-pyrrolcarbonsäure durch Nitrieren bei tiefen Tempp. in genügender Menge. Die gleiche S. ist von ANDERLINI (l. c.) durch Nitrieren des *α*-Pyrrolcarbonsäureesters erhalten. Den Ester stellt man am besten nach dem Verf. von ODDO (Gazz. chim ital [I] **39** 649; C. **1910**. I. 1884) dar. Die S. ist ll. in Essigester, Aceton, A., Ä. und Eg., wl. in Chlf., Bzl. und W., swl. in CS_2 und CCl_4, unl. in Lg. Aus W. mit 1 Mol. H_2O krystallisierend. Kleine, farblose Büschel von Nadeln. F. der wasserfreien S. 161°.

β-Nitropyrrol, $C_4H_4O_2N_2$ = VII. B. nach ANGELI und ALLESSANDRI (l. c.). F. 63,5°. Die gleiche Verb. resultiert beim Erhitzen der *β′*-Nitro-*α*-pyrrolcarbonsäure (II.) oder der *β*-Nitro-*α*-pyrrolcarbonsäure (III.) mit der gleichen Menge Naphthalin im geschlossenen Rohr. Durch Behandeln mit Eiswasser und nachherigem Ansäuern resultiert *β*-Nitropyrrol. Da dies Nitropyrrol aus *β′*-Nitro-*α*-pyrrolcarbonsäure resultiert, liegt *β*-Nitropyrrol vor. Die dritte Säure: *α′*-Nitro-*α*-pyrrolcarbonsäure (I.) ergibt bei der gleichen Behandlung ein gelbes, unstabiles Öl, welches wahrscheinlich *α*-Nitropyrrol (VIII.) darstellt. Die Unstabilität dieser Verb. ist analog der von *α*-Nitrothiophen u. *α*-Nitrofurfuran. — *β,β-Dinitropyrrol*, $C_8H_3O_4N_4$

3. neben dem β-Nitropyrrol bei der Abspaltung von CO_2 aus den SS. II und III. als Hauptprod. oder durch Erwärmen des β-Nitropyrrols auf ca. 70°. F. 101°. Aus W. hellgelbe Prismen, aus Bzl. gelbe Platten. Ll. in A., Aceton, Essigester und Eg., wl. in W., Bzl. und Chlf., fast unl. in Lg., CCl_4 und CS_2. In wasserfreien Lösungsmitteln und bei höherer Temp. behält die Verb. die dimolekulare Konstitution, durch k. W. bereits zum Teil in die monomolekulare Form umwandelbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2538—52. Nov. [14/8.] 1915. Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) STEINHORST.

Otto Diels und **Karl Schleich**, *Über die Bildung von Isoxazolonen aus Aldehyden und Isonitrosolävulinsäure.* Um zu einem ergiebigen Darstellungsverf. für das Benzaldiacetyl (vgl. DIELS, ANDERSONN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 883; C. **1911**. I. 1353) zu gelangen, haben die Vff. versucht, die Isonitrosolävulinsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mit Benzaldehyd zu kondensieren, um die eventuell entstehende Benzalverb., $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ zu verseifen. Hierbei sollte nicht nur die Oximidogruppe durch Sauerstoff ersetzt, sondern gleichzeitig die Carboxylgruppe unter B. von Benzaldiacetyl abgespalten werden. Es hat sich gezeigt, daß die Isonitrosolävulinsäure mit Aldehyden, wie Benzaldehyd, Anisaldehyd und Furfurol reagiert. Die Reaktionsprodd. enthalten aber sämtlich 1 Mol. W. weniger, als bei normalem Reaktionsverlauf zu erwarten war. Sie erweisen sich als Isoxazolone, sind ziemlich beständig gegen SS., werden von verd. Alkalien zers. und besitzen eine durch die üblichen Reagenzien nachweisbare Ketogruppe. Der Eingriff des Aldehydmoleküls erfolgt demnach an der dem Carboxyl benachbarten Methylengruppe und führt bei der Rk. zwischen Benzaldehyd und Isonitrosolävulinsäure zum *5-Keto-4-benzal-3-acetyl-4,5-dihydroisoxazol* (s. nebensteh. Formel). Die für die Gewinnung von Benzaldiacetyl in Betracht kommende Benzalisonitrosolävulinsäure konnte bis jetzt nicht erhalten werden. — Die *Isonitrosolävulinsäure* wird erhalten, wenn man Acetbernsteinsäureester mit wss. KOH 12 Stdn. sich selbst überläßt, dann wss. $NaNO_2$-Lsg. hinzufügt und unter Eiskühlung mit H_2SO_4 ansäuert. Krystalle aus Ä., F. 119°. — *5-Keto-4-benzal-3-acetyl-4,5-dihydroisoxazol* (s. obenstehende Formel). Aus Isonitrosolävulinsäure in 37%ig. HCl mittels Benzaldehyd. Schwefelgelbe, prismatische Blättchen aus Methylalkohol, F. 124°; ll. in Bzl., Chlf., weniger l. in A., wl. in Ä. Wird beim Erhitzen mit Alkalien, verd. H_2SO_4, Oxal- oder Phthalsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd zers. Mit HBr in Eg. entsteht eine rote Lsg., die mit W. einen grünen Nd. liefert. Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin wird in der Hauptsache Benzaldehydphenylhydrazon erhalten. — *Verb.* $C_{14}H_{13}O_4N_3$. Aus dem eben beschriebenen Isoxazolon in w. Propylalkohol mittels Hydrazincarbonsäuremethylester. Gelbe Nadeln aus Ameisensäure, F. 200° (Zers.), zl. in sd. Ameisensäure und Eg., wl. in A. und Chlf. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{12}O_3N_4$. Aus dem Isoxazolon in Methylalkohol mittels einer methylalkoh.-essigsauren Lsg. von Semicarbazid auf dem Wasserbade. Gelbe Nadeln aus Ameisensäure, F. 212° (Zers.), zwl. in sd. Eg. und Ameisensäure, fast unl. in Ä. und A. — *5-Keto-4-furyliden-3-acetyl-4,5-dihydroisoxazol*, $C_{10}H_7O_4N$. Aus Isonitrosolävulinsäure in 37%ig. HCl mittels Furfurol unter Eiskühlung. Tiefgelbe Nadeln aus Ameisensäure, F. 126°; ll. in w. A., Bzl., Eg., Ameisensäure; wl. in Ä., unl. in W.; besitzt einen eigentümlichen Geruch. — *Semicarbazon.* Hellbraune Blättchen, schm. oberhalb 300°, meist swl. — *5-Keto-4-anisal-3-acetyl-4,5-dihydroisoxazol*, $C_{13}H_{11}O_4N$. Aus Isonitrosolävulinsäure in 37%ig. HCl mittels Anisaldehyd unter Eiskühlung. Gelbe Nadeln aus A., F. 162°; ll. in Eg., weniger l. in Ä., A.,

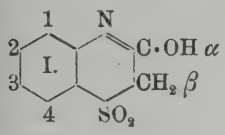


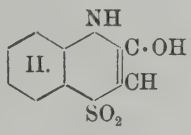
fast unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 284—89. 12/2. [10/1.] Berlin. Chem Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

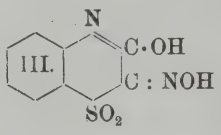
M. Claasz, *Über einige Derivate des Sulfazons. II. Abhandlung über heterocyclische Sulfone.* (I. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 747; C. **1912**. I 1374.) Dem *Sulfazon* kommt von den beiden früher diskutierten Formeln I. u. II nach seinen Rkk. die erstere zu. Das Sulfazon (*α*-Oxysulfazin) hat ausgesprochenen Phenolcharakter; es gibt leicht lösliche Alkalisalze und schwer lösliche Erdalkalisalze. Mit $FeCl_3$ entsteht keine Färbung. Die Basizität ist stark vermindert; HCl und H_2SO_4 geben keine isolierbaren Salze, HNO_3 ein schwer lösliches Nitrat. Halogene werden leicht aufgenommen; sie treten ausnahmslos in *β*-Stellung. Mit Nitriersäure entsteht das *3-Nitro-α-sulfazon*, mit rauchender H_2SO_4 die *α-Sulfazon-3-sulfosäure*. Salpetrige S. reagiert mit den Methylenwasserstoffen unter B. des *α-Sulfazon-β-oxims* (III.). Dementsprechend läßt sich das 3-Nitrosulfazon in der *β*-Stellung oximieren, sowie auch bromieren. Methyljodid gibt den Methyläther (IV.). Das Nitrosulfazon läßt sich zu dem *3-Aminosulfazon* reduzieren, das sowohl als aktive, als auch als passive Azokomponente verwendbar ist. Das *α*-Sulfazon-*β*-oxim und das 3-Nitrosulfazon-*β*-oxim stehen konstitutionell den Nitrosofarbstoffen der Phenol- und Naphtholreihe nahe, sie unterscheiden sich jedoch durch den Mehrgehalt eines Wasserstoffatoms in der Auxochromgruppe. Sie sind wie jene Beizenfarbstoffe, jedoch von weit größerer Acidität. Sie verhalten sich wie Phenolcarbonsäuren. Auf Metalle, z. B. Fe, wirken sie unter Salzbildung ein. Der Eisenlack des Sulfazonoxims ist blau und läßt sich auf der Wollfaser direkt erzeugen. Erwärmt man das Färbematerial in einer wss. Oximlsg. mit Eisenspänen nur kurze Zeit, so färbt es sich intensiv blau, das Bad bleibt aber vollkommen farblos. Erst nach völliger Sättigung der Faser mit Farbstoff nimmt auch das Bad eine blaue Farbe an. Dieser Vorgang beruht auf einer Oxydationswirkung der Faser. Das farblose Ferrosalz (V.) wird zu Ferrisalz (VI.) oxydiert und bildet darauf komplexe Verbb. von großer Beständigkeit. Die Baumwollfaser wirkt nicht oxydierend auf das Ferrosalz. Sie muß vorher gebeizt werden, dann wird auch sie tief indigoblau gefärbt. Bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlsg. gibt das Sulfazon *Oxanil-o-sulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)^1(NH\cdot CO\cdot CO_2H)^2$. Das *β*-Keto-*α*-sulfazon (VII.) läßt sich weder durch Oxydation des Sulfazons, noch durch Spaltung des *α*-Sulfazon-*β*-oxims gewinnen. Letzteres gibt mit Mineralsäuren unter Aufspaltung des Heteroringes *Oxanil-o-sulfinsäure*, $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CO_2H)\cdot SO_2H$. Ähnliche Erscheinungen treten beim Behandeln des Oxims mit Reduktionsmitteln ein, indem das zunächst entstehende, aber nicht isolierbare *β*-Amino-*α*-sulfazon sofort in andere Verbb. umgewandelt wird. Bei der Reduktion wird unter bestimmten Bedingungen die Oximgruppe als NH_3 abgespalten, aber nicht das Sulfazon zurückgebildet, sondern der Ring zur Sulfinsäure aufgespalten. Dies ist der Fall bei Anwendung von Zn und Essigsäure, auch von Na-Amalgam selbst in neutraler Lsg. in Ggw. von $MgSO_4$. Bei der Einw. von Sn und HCl entsteht aus 2 Mol. des primär gebildeten Amins ein Imin, worauf Kondensation zum Oxazin erfolgt. Gleichzeitig erfolgt die Reduktion der beiden Sulfogruppen; es entsteht das Dibenzthiazoxazin (VIII.). Die Reduktion des Oxims mittels Schwefelammonium führt zu der Verb. $C_{16}H_{18}O_3N_4S$ (IX.). Der Vers., das Amin durch reduktive Spaltung der Sulfazonazofarbstoffe zu erhalten, führte nicht zum Ziel, da diese Farbstoffe sowohl mit $SnCl_2$, als auch mit Phenylhydrazin nur zum Hydrazon (X.) reduziert werden.

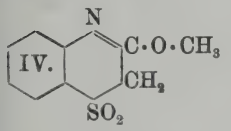
Sulfazonitrat, $C_8H_8O_6N_2S$. Aus Sulfazon und 60—70%ig. HNO_3 bei ca. 70°. Schwach gelbliche Blättchen; wird aus 50%ig. Essigsäure umkrystallisiert; verpufft bei 172°. — *β,β-Dichlor-α-sulfazon*, $C_8H_5O_3NCl_2S$. Beim Einleiten von Cl in eine Lsg. von *α*-Sulfazon in Eg. Blättchen aus A., F. 182°; ll. in A. und Eg.

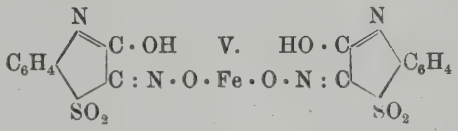
in der Wärme, unl. in Ä., W., Bzl., Lg., Chlf.; l. in Alkalien. — *β,β-Dibrom-α-sulfazon*, $C_8H_5O_3NBr_2S$. Aus *α*-Sulfazon in verd. Essigsäure mittels Br in Eg. Prismen aus Essigsäure; F. 214°; ll. in A. und Essigsäure, unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf.; l. in Alkalien. Alkoh. $AgNO_3$ fällt in der Wärme alles Br als AgBr. — *β,β-Dijod-α-sulfazon*, $C_8H_5O_3NJ_2S$. Aus Dibromsulfazon und NaJ in sd. Methylalkohol. Gelbe Nadeln aus A., F. 217°; sll. in A. und Eg. mit gelber Farbe, unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf. $AgNO_3$ fällt bei gewöhnlicher Temp. AgJ; in der Wärme ist die Fällung quantitativ. — *β-Jod-α-sulfazon*, $C_8H_6O_3NJS$. Man gibt zu einer Lsg. von Sulfazon in verd. NaOH eine Lsg. von J in wss. KJ, wobei sich das Sulfazonjod (XI.) als gelber Nd. ausscheidet, der sich nach einiger Zeit in das Jodsulfazon umlagert. Krystallpulver aus 80%ig. A.; F. 196°; Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie beim Dijodid, im allgemeinen aber etwas schwerer l., als dieses. —

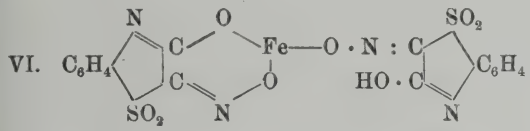


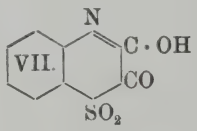


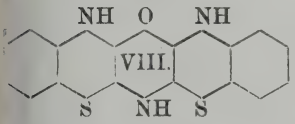


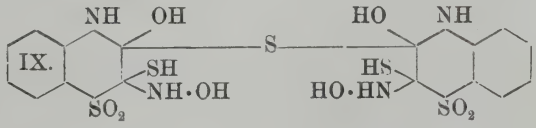


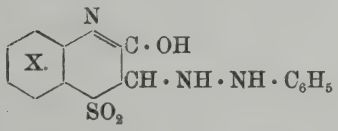


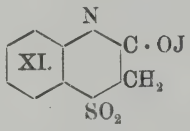


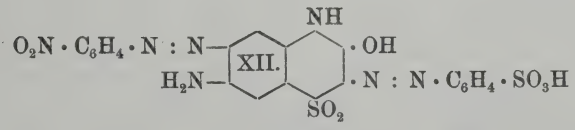












3-Nitro-α-sulfazon, $C_8H_6O_5N_2S$. Aus Sulfazon in konz. H_2SO_4 mittels einer 23%ig. Mischsäure bei höchstens 20—25°. Farblose Blättchen aus W., F. 219—220° unter Zers., ll. in A. und Eg. in der Wärme, weniger l. in h. W., unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf.; l. in konz. NaOH mit gelbroter, in verd. NaOH mit weingelber Farbe; färbt sich am Licht schwach gelblich. — Nitriert man ohne Kühlung, so steigt die Temp. auf 50°; dabei wirkt die Salpetersäure oxydierend, und man erhält ein unscharf bei 192—196° schm. Prod., in dem ein Gemisch von Nitrosulfazon und 3-Ketosulfazon vorliegen dürfte. — *α-Sulfazon-3-sulfosäure*, $C_8H_7O_6NS_2$. Aus Sulfazon und 20%ig. rauchender H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Prismen aus verd. A.,

kuppelt mit Diazoniumsalzen. — *α-Sulfazon-β-oxim* (III.). Aus Sulfazon in Essig säure mittels wss. $NaNO_2$. Nadeln aus Essigsäure, F. 203° (Zers.), wl. in A. un Eg., l. in w. W. mit gelber Farbe, unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg.; l. in Alkalien mi orangegelber Farbe. — *3-Nitro-α-sulfazon-β-oxim*, $C_8H_5O_6N_3S$. Aus 3-Nitrosulfazo in Essigsäure mittels wss. $NaNO_2$. Hellgelbe Krystallwarzen aus 70%ig. A., F. 198 unter Verpuffung; ll. in Essigsäure und W. in der Wärme, wl. in A., unl. in Ä Bzl., Lg., l. in Alkalien mit gelber Farbe. — *3-Nitro-α-sulfazon-β,β-dibromi* $C_8H_4O_5N_2Br_2S$. Aus 3-Nitrosulfazon und Br in Eg. oder aus dem *β,β*-Dibrom-*α* sulfazon in konz. H_2SO_4 mittels 23%ig. Nitriersäure bei 0°. Nadeln aus Eg., F. 261° l. in A. und Eg., unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf. — *α-Sulfazonmethyläther* (IV.). Au Sulfazon in NaOH mittels CH_3J in Methylalkohol bei 80°. Nadeln aus verd. A F. 210°; sll. in A. und Essigsäure; unl. in Ä., Lg., Bzl., Chlf. — *3-Amino-α-sul azon*, $C_8H_8O_3N_2S$. Aus 3-Nitrosulfazon mittels Sn und konz. HCl. Nadeln au W., F. 226°; sll. in Eg., l. in w. A., weniger l. in W., unl. in Ä., Bzl., Lg., Chl Kuppelt mit Diazoniumsalzen in neutraler bezw. essigsaurer Lsg. in 2-Stellun in alkal. Lsg. in *β*-Stellung. — *HCl-Salz.* Blättchen, F. 256° (Zers.). — *Acety verb.* Prismen, F. 267°. — *p-Nitrobenzol-p'-benzolsulfosäure-3-amino-2-β-disazo-α sulfazon* (XII.). Man kuppelt salzsaures 3-Amino-*α*-sulfazon mit diazotiertem p-Nitr anilin in neutraler Lsg., fügt dann eine Lsg. von diazotierter Sulfanilsäure hinz und macht schwach alkal. Durch Ansäuern u. Aussalzen erhält man den dunke braunen Farbstoff. Färbt Baumwolle dunkelgelbbraun. — *β-Naphthol-3-azo-α-sul azon*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_8H_6O_3NS$. Aus diazotiertem 3-Aminosulfazon mitte *β*-Naphthol u. Na-Acetat in W. Bordeauxroter Farbstoff; färbt Baumwolle kirsch rot. — *Oxanil-o-sulfinsäure*, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CO_2H) \cdot SO_2H$. Beim Kochen von *α*-Sul azon-*β*-oxim mit verd. HCl und Essigsäure. Krystallpulver, F. 215° (Zers.), sll. i W., l. in A. — *Dibenzthiazoxazin* (VIII.). Aus *α*-Sulfazon-*β*-oxim mittels Sn un ca. 20%ig. HCl auf dem Wasserbade. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 275 b 278°; l. in sd. Nitrobenzol und Pyridin, sonst unl.; unl. in HCl und NaOH. - *Verb.* $C_{16}H_{18}O_8N_4S_5$ (IX.). Beim Sättigen einer ammoniakal. Lsg. von Sulfazo oxim mit H_2S. Fast farbloses Krystallpulver, F. 126° (Zers.), l. in A., Essigsäu und NH_3; scheint sich beim Lösen zu zersetzen. — *Verb.* $C_{14}H_{18}O_3N_3S$ (X.). A dem *α*-Sulfazon-*β*-azobenzol beim Kochen mit $SnCl_2$ und W. oder beim Koche mit Phenylhydrazin und Xylol. Hellgelbe Blättchen aus Eg., F. 259—260° (Zers (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 350—63. 12/2. [12/1.] Danzig. Organ.-chem. Lab. d Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

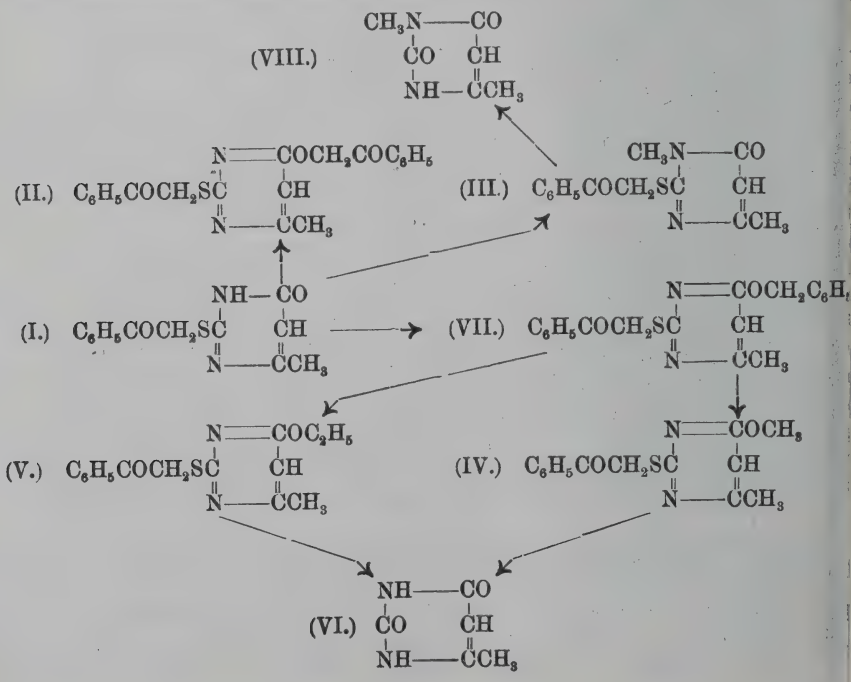
Gerhard Grüttner und **Erich Krause**, *Neue heterocyclische Synthesen. II. Py rolidinanaloge, in denen das Stickstoffatom durch Phosphor, Arsen oder Antim ersetzt ist.* GRÜTTNER und WIERNIK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1413; C. **191** II. 833) stellten durch Umsetzung von Aryldichlorphosphinen etc. mit der Mg-Ver des 1,5-Dibrompentans Analoga des Piperidins dar, in welchen der Stickstoff dur P, As, Sb u. Bi ersetzt ist. In entsprechender Weise lassen sich aus der Mg-Ver des 1,4-Dibrombutans mittels der Aryldichlorphosphine etc. Pyrrolidinanaloge g winnen, die P, As oder Sb an Stelle des N enthalten. — *Cyclotetramethylenphen phosphin*, $(CH_2)_4 > P \cdot C_6H_5$. Aus Phosphenylchlorid u. der Mg-Verb. des 1,4-Dibro butans in absol. Ä. Öl von starkem Phosphingeruch; $Kp._{16-18}$ 132—133°; $D.^0_4$ 1,050; $D.^{10}_4$ 1,0429; $D.^{20}_4$ 1,0354; $D.^{40}_4$ 1,0208; $D.^{22,5}_4$ 1,0335; wl. in W., sonst meist l; $n_D^{22,5} = 1,5894$; $n_F - n_C^{22,5} = 0,02163$. Oxydiert sich bei gewöhnlicher Tem langsam an der Luft. Reduziert neutrale und schwach salpetersaure $AgNO_3$-Lsg. Liefert u. a. mit CCl_4, Hexachloräthan, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $SiCl_4$, Phenyldichlo arsin, Diphenyldichlorarsin, Triäthylsiliciumchlorid, $SnBr_4$ u. Diphenylzinndibrom Additionsverbb., die sich durch sehr geringe Löslichkeit auszeichnen. Auch d

Cyclotetramethylenphenylarsin verbindet sich mit einer großen Anzahl der genannten Körper zu schwer l. Additionsprodd. — *$HgCl_2$-Additionsprod.*, $C_{10}H_{13}PHgCl_2$. Aus dem Phosphin u. $HgCl_2$ in Bzl. Stark doppelbrechende Rhomboeder aus Bzl., F. 143—144° (Zers.); wl. in W., A., Bzl., Ä., sll. in Pyridin. — Unverd. Phosphin reagiert mit unverd. Methyljodid bei Zimmertemp. mit explosionsartiger Heftigkeit, auch bei starker Verdünnung, noch fast augenblicklich. Es entsteht hierbei ein nicht krystallisierendes Öl. — *Jodäthylat*, $C_{12}H_{18}PJ$. Aus dem Phosphin u. C_2H_5J auf dem Wasserbade. Weißes bis blaßgelbes Krystallpulver aus A. + Ä., F. 122°; ll. in W. und A., wl. in Ä. und PAe. — *Jod-prim.-propylat*, $C_{13}H_{20}PJ$. Tafeln aus A. + Ä., schm. bei raschem Erhitzen bei 153—154°; zers. sich bei langsamem Erhitzen kurz vor dem Schmelzen. — *Jod-sek.-propylat.* Weiße bis blaßgelbe Krystalle; zeigt keinen scharfen F. — Isoamyljodid u. Äthylenbromid geben mit dem Phosphin gelb gefärbte, ölige Additionsprodd. — *Cyclotetramethylenphenylarsin*, $(CH_2)_4{>}As{\cdot}C_6H_5$. Aus Phenyldichlorarsin und der Mg-Verb. des 1,4-Dibrombutans in absol. Ä. Ziemlich dünnflüssiges Öl von schwachem Geruch; Kp.$_{15-16}$ 128,5°; $D.^0_4$ 1,2997; $D.^{10}_4$ 1,2896; $D.^{20}_4$ 1,2794; $D.^{30}_4$ 1,2694; $D.^{17}_4$ 1,2824; wl. in W., sonst meist ll.; $n_D^{17} = 1{,}6768$; $n_F - n_C^{17} = 0{,}02434$. Oxydiert sich bei gewöhnlicher Temp. nicht merklich an der Luft u. bleibt am Licht monatelang unverändert. — *Chlorid*, $C_{10}H_{13}AsCl_2$. Aus dem Arsin in CCl_4 mittels Cl. Krystalle, F. 120,5°; ll. in W. und A. unter Zers.; ist sehr hygroskopisch. — *$HgCl_2$-Additionsprodukt*, $C_{10}H_{13}AsHgCl_2$. Sechsseitige Blättchen aus Chlf., F. 160—162°; sll. in Pyridin, sonst meist wl. — *Jodmethylat*, $C_{11}H_{16}AsJ$. Weißes oder blaßgelbliches Krystallpulver aus A. + Ä., F. 135—136°; ll. in W. und A., wl. in Ä. — *Jodäthylat*, $C_{12}H_{18}AsJ$. Blaßgelbes Krystallpulver aus A. + Ä., F. 85—86°. — *Jod-prim.-propylat*, $C_{13}H_{20}AsJ$. Nadeln, F. 123—124°. — *Jod-sek.-propylat*, $C_{13}H_{20}AsJ$. Schwach gelbliches Krystallpulver, F. 113—114° (Zers.). — *Cyclotetramethylenphenylstibin*, $(CH_2)_4{>}Sb{\cdot}C_6H_5$. Aus Phenyldichlorstibin (vgl. Grüttner, Wiernik, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1759; C. **1915**. II. 1291) und der Mg-Verb. des 1,4-Dibrombutans in absol. Ä. im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom. Etwas dickliches Öl von unangenehmem Geruch; Kp.$_{20-22}$ 156—158°; $n_D^{23} = 1{,}6313$; $n_F - n_C^{23} = 0{,}02737$. Trübt sich schon durch Spuren von Sauerstoff. — *Chlorid*, $C_{10}H_{13}SbCl_2$. Stark doppelbrechende Rauten aus CCl_4; F. 150°. — *Bromid*, $C_{10}H_{13}SbBr_2$. Stark doppelbrechende Nadeln aus CCl_4, F. 149°. — Bei der Umsetzung der Mg-Verbb. des 1,4-Dibrombutans und der des 1,5-Dibrompentans mit Phosphenylchlorid, Phenyldichlorarsin etc. werden neben den Pyrrolidin- und Piperidinanalogen vermutlich infolge eines komplizierten Reaktionsverlaufes hochsd. Prodd. erhalten, die bei der Fraktionierung der Rohöle als nicht destillierende Rückstände zurückbleiben. Obwohl sich ein erheblicher Teil dieser Rückstände bisweilen im Hochvakuum unzers. destillieren läßt, ist auf diese Weise keine Trennung der Bestandteile zu erzielen. Der bei der Darst. des Cyclotetramethylenphenylphosphins erhaltene Rückstand ist ein von festen Bestandteilen durchsetztes dickfl. Öl von dem unangenehmen Geruch der tertiären Alkylarylphosphine. Es addiert Br, CH_3J und $HgCl_2$. Ein Phosphinoxyd dürfte demnach nicht vorliegen. Analoge Eigenschaften zeigen die Rückstände des Arsins und Stibins. Nach Molekularbeststt. handelt es sich um ziemlich hochmolekulare Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 437—44. 12/2. [21/1.] Charlottenburg. Anorg. Lab. d. techn. Hochschule.) Schmidt.

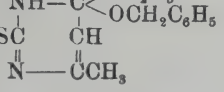
Geo. B. Frankforter und **W. Kritchevsky**, *Veratrin und einige seiner Derivate. Veratrin* (Cevadin) (Amer. Chem. Journ. **20**. 358; C. **98**. II. 214) ergibt mit Chloral u. Bromal einfache Additionsverbb., bei 130—140° tritt glatte Abspaltung des Chlorals, bezw. Bromals ein. Analog verhält sich *Cevin*. Diese Rk. hat sich als allgemein gültig für Alkaloide erwiesen. Fügt man zu einer Alkaloidlsg. in

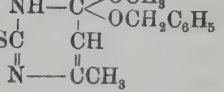
CS_2 Chloral oder Bromal, so wird ein in Ä. unl. Nd. gebildet. Untersucht sind folgende Alkaloide: Cevadin, Cevin, Nicotin, Kodein, Brucin, Strychnin, Cocain, Coniin, Cinchonin und Papaverin. — *Cevadinchloral*, $2C_{32}H_{49}O_9N \cdot CCl_3CHO$. 1 Tl. Cevadin wird in 10 Tln. CS_2 gel. und mit 1 Tl. Chloral versetzt. Die Rk. ist in $^1/_2$ Stde. vollendet. Durch Ätherzusatz erhält man eine weiße, amorphe M., die mehrfach mit Ä. gewaschen wird, F. 220°. Bei 130—140° tritt völlige Chloralabspaltung ein. Das zurückbleibende Harz besitzt alle Eigenschaften des Cevadins. — *Cevadinchloral*, $2C_{32}H_{49}O_9N \cdot 3CCl_3CHO$. B. aus 1 Tl. Cevadin in 5 Tln. CS_2 durch Zusatz von 10 Tln. Chloral. Nach dem Ausfällen und Waschen mit Ä. weißer Nd. vom F. 209°. — *Cevinchloral*, $C_{27}H_{43}O_8N \cdot CCl_3CHO$. B. aus 1 Tl. Cevin in 5 Tln. CS_2 durch Zusatz von 25 Tln. Chloral. F. des weißen Nd. 206 bis 208°. — *Cevadinbromal*, $2C_{32}H_{49}O_9N \cdot CBr_3CHO$. B. aus 1 Tl. Cevadin in 10 Tln. CS_2 und 5 Tln. Bromal. Leuchtend gelbes Pulver vom F. 162°. — *Cevinbromal*, $2C_{27}H_{43}O_8N \cdot CBr_3CHO$. B. analog der Cevadinverb. Leuchtend gelbes Pulver vom F. 106°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2567—69. Nov. [23/8.] 1915. Minneapolis. Univ. of Minnesota, School of Chemistry.) STEINHORST.

Treat B. Johnson und **Robert C. Moran**, *Untersuchungen über Pyrimidine*. Teil 77. *Die Alkylierung von 2-Mercaptopyrimidinen.* (Teil 76 s. S. 160.) JOHNSON und HAGGARD (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 177; C. **1915**. I. 1269) haben gefunden, daß das Na-Salz des 2-Allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidins gegen Alkylhalide ein eigenartiges Verhalten besitzt, und daß die negative ungesättigte Allylmercaptogruppe in Stellung 2 für die B. von Oxygenderivaten günstig ist. Um das Verhalten von Derivaten, die eine stärker negative Gruppe als die Vinylgruppe $CH_2 : CH—$ enthalten, zu untersuchen, ist das *2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin* (I.) (JOHNSON, MORAN, Amer. Chem. Journ. **48**. 307; C. **1912**. II. 1976) herangezogen. Die Alkylierungsverss. mit diesem Pyrimidin ergeben die



gleichen Resultate, wie die oben erläuterten. Mit Bromacetophenon resultiert das Pyrimidin (II.) (vgl. JOHNSON, MORAN, l. c.), mit Methyljodid resultiert *2-Benzoylmercapto-1,4-dimethyl-6-oxypyrimidin* (III.). Die B. des Imidoesters (IV.) konnte nicht nachgewiesen werden. Durch Einw. von Äthylbromid auf das Pyrimidin (I.) resultiert das Äthoxypyrimidin (V.), welches durch Hydrolyse in 4-Methyluracil (VI.) und 2,5-Diphenyl-1,4-dithien gespalten wird. Auch bei dieser Alkylierung konnte keine B. des Imidoesters (IV.) nachgewiesen werden. Mit Benzylchlorid erhält man keine B. von Benzylpyrimidin (VII.); in alkoh. Lsg. resultiert das Oxypyrimidin (V.), in methylalkoh. Lsg. erhält man das Methoxypyrimidin (IV.). Diese Umwandlungen sind analog denjenigen, bei welchen eine Alkylgruppe eines Esters durch einen anderen Alkohol ersetzt wird, oder wo bei Acylchloriden durch HJ die entsprechenden Jodide gebildet werden. Wahrscheinlich wird bei den beschriebenen Versss. mit Benzylchlorid die Benzylverb. (VII.) als erstes Prod. gebildet, die dann den Alkohol zu den Additionsverbb. IX. und X. addiert. Diese Additionsverbb. zerfallen dann in das Äthoxy- (V.), bezw. Methoxypyrimidin (IV.) unter Abspaltung von Benzylalkohol.

IX. 

X. 

Experimenteller Teil. *1,4-Dimethyl-2-benzoylmethylmercapto-6-oxypyrimidin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ = III. 5 g 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin werden in 50 ccm absol. A., der 1 Mol Na (0,44 g) enthält, gel. und mit 2,73 g Methyljodid auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Gemisch neutral reagiert. Durch Einengen im Vakuum resultiert das Pyrimidin in Form prismatischer Krystalle. Aus A. kurze, gut ausgebildete Prismen, F. 155°. Durch Hydrolyse mit konz. HCl resultiert ein Gemisch von *2,5-Diphenyl-1,4-dithien*, F. aus A. 116—118°, und *1,4-Dimethyluracil* (VIII.), F. aus h. W. 259—262°. — *2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-äthoxypyrimidin*, $C_{15}H_{16}O_2N_2S$ = V. B. aus 5 g 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin und 2,5 g Äthylbromid in 50 ccm absol. A., die 0,44 g Na enthalten. Duch Einengen werden flache Prismen erhalten, die aus Essigester mit ½ Mol. des Lösungsmittels krystallisieren, F. 83,5°. Wl. in Bzl. u. Ä., sll. in A. und W. Beim Arbeiten in methylalkoh. Lsg. resultiert das gleiche Pyrimidin. — Die gleiche Verb. erhält man auch durch Einw. von 2,44 g Benzylchlorid auf 5 g 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin in 50 ccm A., die 0,44 g Na enthalten, bei 3-stdg. Erwärmen im Wasserbade. — Wird die gleiche Rk. mit Benzylchlorid in methylalkoh. Lsg. ausgeführt, so resultiert *2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-methoxypyrimidin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ = IV. Die Rk. ist nach 12-stdg. Erwärmen im Wasserbade beendet. Nach der Filtration wird eingeengt. Die mit Ä. gewaschenen Krystalle ergeben aus Essigester schlanke Nadeln vom F. 143—144°. Durch Hydrolyse mit konz. HCl erhält man ein Gemisch von *2,5-Diphenyl-1,4-dithien* (aus A., F. 116—117°) u. *4-Methyluracil* (VI.). Das 6-Methoxypyrimidin (IV.) ergibt beim Kochen mit A. keine Umwandlung in die entsprechende Äthoxyverb. (V.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2591—97. Nov. [20/8.] 1915. New Haven, Conn. YALE Univ. Sheffield Chem. Lab.) STEINHORST.

M. Siegfried und **H. Reppin**, *Über die Einwirkung von Brom auf Eiweißkörper und Aminosäuren.* Um den Gang der Hydrolyse von Proteinkörpern verfolgen zu können, bestimmten die Vff. den Quotienten $\frac{N}{Br}$, d. h. das Verhältnis der Anzahl der Atome N in der untersuchten Substanz zu der Anzahl der Atome ver-

brauchten Broms. Dieser Quotient wurde aus rein praktischen Gründen gewählt weil der N der Proteinkörper u. seiner Spaltungsprodd. leicht genau zu bestimmer ist, und bei den Proteinkörpern wegen seines annähernd konstanten Gehaltes ein Maß für die Menge des Proteinkörpers abgibt. Es wurden Bedingungen bei de Best. des Bromverbrauchs gewählt, die sich möglichst gleichmäßig bei den ver schiedenen Beststs. einhalten lassen, u. zwar die der KOPPESCHAARschen Phenol best. Die Verss. ergaben: *Glykokoll*, *Sarkosin*, *Betain*, *dl-Alanin*, *dl-α-Amino valeriansäure*, *Leucin*, *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure*, *Lysin*, *Arginin* verbrauchter kein Br (Quotient $= \infty$). Bei der Anwendung der Methode auf Gemische vor Eiweißspaltung sind also diese Aminosäuren ohne ringförmige Komplexe ohne Ein fluß auf den Verbrauch von Br. Bei andauernder Einw. von Br wird jedoch B verbraucht. Ebenso verbrauchten kein Br *Phenylalanin* und synthetisches *Phenyl glykoll*. Bei *Tyrosin* wurde der Quotient 0,21—0,23 gefunden, d. h. es wurde auf 1 Mol. benahe 5 Atome Br verbraucht. *Tryptophan* zeigte $\frac{N}{Br} = 0{,}25—0{,}27$ also 4 Atome Br auf 1 Atom N oder 8 auf 1 Mol. Tryptophan. *Histidin*, au Blut durch Hydrolyse mit HCl, zeigte $\frac{N}{Br} = 1{,}26—1{,}39$; also etwas mehr al 2 Atome Br-Verbrauch. Das Peptid *Glycylglycin* band kein Brom. — Die Unters von Proteinkörpern und ihrer intermediären Spaltungsprodd. ergab, daß *Gelatin* mehr Br verbraucht als die Summe ihrer Spaltungsprodd. (Gelatinequotient 15,8 Quotient der Spaltungsprodd. 20,4). Es müssen demnach im Glutin Komplex vorhanden sein, auf die Br reagiert, die aber bei der Hydrolyse so verändert werden, daß Br nicht mehr reagiert. Dies sind wahrscheinlich ringförmige Kom plexe, die bei der Hydrolyse aufgespalten werden. In der Absicht, solche Kom plexe zu erhalten, wurde *Trypsinglutinpepton*, ein Prod. der allmählichen Hydrolys des Glutins, untersucht. Der gefundene Quotient betrug 12,71—12,88, d. h. als der Bromverbrauch ist größer als beim Ausgangsmaterial, dem Glutin. Nac 10-stünd. Kochen stieg der Quotient auf 18,1; die Differenz des Br-Verbrauchs de Summe der Spaltungsprodd. und des ungespaltenen Peptons ist also noch wesent lich größer als die Differenz des Br-Verbrauchs der Gelatine und ihrer Spaltungs produkte. *Wittepepton* gab den Quotienten $= 2{,}09—2{,}24$, für die Summe der Spa tungsprodukte. Ein *Pepton*, durch Pepsinverdauung von Blut hergestellt, liefert $\frac{N}{Br} = 2{,}72$, die Spaltungsprodd. 4,56; *Trypsinfibrinpepton* $\frac{N}{Br} = 2{,}96$, die Spaltungs prodd. 3,60. Auch das *tyrosinreiche Edestin* verbraucht mehr Br als die Summe der tryptischen Spaltungsprodd. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 18—28. 12/8. [17/6 1915. Chem. Abt. d. Physiol. Inst. d. Univ. Leipzig.) PFLÜCKE.

Physiologische Chemie.

Walter Pitz, *Wirkung von elementarem Schwefel und Calciumsulfat auf gewis höhere und niedere Formen des Pflanzenlebens.* $CaSO_4$, dem Boden zugefügt, h keinen deutlichen Einfluß auf die Zahl der auf Agarplatten aufzufindenden Ba terien, noch auf die B. von NH_3 u. N_2O_5. Es vermehrt aber das Wachstum vo Leguminosenbakterien (von rotem Klee) in Nährlsgg. sowohl wie in Bodenextrak wobei sich 0,01% ebenso wirksam erwies wie 0,1%, auch die Wurzelentw. d Klees, die Zahl der Wurzelknöllchen und den Ertrag; dabei scheint eine Übe schreitung von 0,05% ungünstig zu wirken. — Elementarer S drückt in größere Mengen die Gesamtzahl der Bakterien herab. Bei 0,05% bewirkt er vermehrte von NH_3, aber entsprechend verminderte von N_2O_5, wahrscheinlich durch die Ac

dität, die durch seine Oxydation bedingt wird. Der Ertrag von rotem Klee wird nur ein wenig gesteigert, wobei 0,01% ebenso wirksam ist wie höhere Konzentrationen. Die Entw. der Wurzeln und die B. von Knöllchen scheinen durch ihn nicht beeinflußt zu werden. (Journ. of Agricultural Research **5**. 771—80. 17/1. Univ. von Wisconsin. Labb. f. landwirtschaftl. Bakteriologie u. f. landwirtschaftl. Chemie.)

SPIEGEL.

G. Treupel, *Die Funktionsprüfung der Nieren mit körperfremden Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der Schlayerschen Methode.* Zur funktionellen Prüfung der Nieren sind entweder körpereigene Substanzen, d. h. solche, die auch normalerweise im Harn ausgeschieden werden (W., NaCl, Harnstoff), oder körperfremde Stoffe verwendbar. Zu letzteren gehört das KJ, Methylenblau, salicylsaures Natron, indigschwefelsaures Natron (Indigcarmin), rosanilinsulfosaures Natron und das Phenolsulfonphthalein. Die Anwendungsweise und das Verhalten der genannten Stoffe, die sämtlich leicht im Harn nachgewiesen werden können, wird beschrieben. — Während die funktionelle Prüfung der Nieren mit den erwähnten Substanzen hauptsächlich erfolgt, um den Harn der beiden Nieren getrennt beobachten zu können, ermöglicht die SCHLAYERsche Untersuchungsmethode die Prüfung, ob bei einer Nierenerkrankung mehr die Funktion der Tubuli oder die der Gefäße gestört ist. Verwandt werden von körperfremden Substanzen KJ und Milchzucker, von körpereigenen NaCl und W. Eine funktionelle Schädigung der Gefäße wird dann angenommen, wenn eine intravenös injizierte Milchzuckermenge von 2 g zur Ausscheidung mehr als 5—7 Stunden braucht; eine Schädigung der Tubuli, wenn 0,5 g gegebenes KJ noch später als nach höchstens 60 Stdn. nachweisbar ist. Als Anzeichen gestörter Leistung kommt ferner noch die veränderte NaCl- und Wasserausscheidung in Betracht. Die Technik der Methode wird beschrieben. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 155—58. 10/2. Frankfurt a. M. Med. Klinik d. Hospitals zum Heiligen Geist.)

BORINSKI.

H. Strauss, *Über die Einwirkung von Blutkohle auf die Magenverdauung.* Von verschiedenen Seiten ist gegen die Verwendung von Blutkohle bei Behandlung infektiöser Krankheiten der Einwand erhoben worden, daß sie die Verdauungsfermente absorbiere und den Appetit schädige. Die Richtigkeit dieser Annahme sollte experimentell nachgeprüft werden. Es wurde festgestellt, daß die Tierkohle eine deutliche absorbierende Wrkg. sowohl auf die freie HCl, wie auf die Gesamtazidität auszuüben vermag. Weit geringer war die Einw. der Blutkohle auf den Pepsingehalt. Da der Magen nach Maßgabe des vorhandenen Bedarfes sezerniert, also in der Lage ist, das von der Kohle gebundene Quantum an HCl und Verdauungsfermenten bis zu einem ziemlich hohen Grade zu ersetzen, ist anzunehmen, daß durch die Kohle keine erhebliche Schädigung der Magenverdauung erfolgt. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 36—38. 13/1. Berlin. Innere Abt. des jüdischen Krankenhauses.)

BORINSKI.

Oreste Masi, *Über die Funktion der Hypophyse. I. Einfluß der Hypophyse auf den Kohlenhydratstoffwechsel.* Sowohl wss. wie auch Glycerinextrakte der Hypophyse bewirken bei subcutaner Applikation an Kaninchen und Hunden eine deutliche Glucosurie. Der wss. Extrakt des Hinterlappens — Pituglandol Roche — hat diese Wrkg. auch, jedoch weniger regelmäßig. Die glucosurische Wrkg. von Adrenalin wird durch gleichzeitige Verabreichung von Hypophysenextrakt erheblich gesteigert. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 450—66. 15/11. 1915. Pisa. Inst. f. exp. Pharmak. u. Toxikol.)

GUGGENHEIM.

C. Wehmer, *Versuche über die hemmende Wirkung von Giften auf Mikro organismen. Wirkung von Chlorphenolquecksilber, Sublimat, Antinonnin, Mycanti und Formaldehyd auf Holzpilze, Aspergillus niger und Bakterien.* Die Verss. de Vfs. zur Feststellung des Hemmungswertes der genannten Gifte in steriler Würz gelatine hatten folgendes Ergebnis: Die Hemmungszahl (Zahl der mg des Gifte die genügen, die Entw. einer Aussaatflocke zu verhindern) ist keine konstan Größe; sie wechselt mit den Umständen. Bierwürze gleicher Konzentration un Herkunft lieferte, frisch bereitet oder wiederholt aufgekocht, ganz verschiede Resultate. Die Empfindlichkeit von *Merulius* nahm der Reihe nach ab gegen *Ant nonnin, Mycantin, Chlorphenolquecksilber, Formaldehyd, Sublimat, Kieselfluorwasse stoffsäure; Nitroverbb.* wirken am stärksten. *Coniophora cerebella, Trametes radic perda* und *Polyporus vaporarius* stimmen mit Merulius überein, sind aber etw widerstandsfähiger gegen Antinonnin Bei *Aspergillus niger* wirken die *Hg-Sal* stärker als die Nitroverbb. *Formaldehyd* stand den Hg-Verbb. nahe. Ande Schimmelpilze zeigten ähnliches Verhalten. Bakterien und Hefen wurden von H Verbb. am kräftigsten beeinflußt. Fäulnisbakterien wurden durch kleinste Gab von Hg-Salzen, nicht aber vom Mehrfachen an Nitroverbb. gehemmt. Formaldeh stand dem Metall näher. Zum Ausdruck der Wrkg. der einzelnen Präparate ve gleicht der Vf. die Summe der Hemmungszahlen und stellt danach die Reihenfol Chlorphenolquecksilber, Sublimat, Antinonnin, Mycantin auf. (Chem.-Ztg. **40.** bis 91. 26/1. u. 106—8. 2/2. Bakteriol. Lab. d. Techn.-chem. Inst. d. Kgl. Tech Hochsch. Hannover.) JUNG.

Eduardo Filippi, *Über zwei Hydrastinine des Handels.* Die pharmakologisc Unters. — Prüfung am Blutdruck des Kaninchens u. am überlebenden Kaninche uterus — ließ zwischen Hydrastinin synth. MERCK u. BAYER keine Unterschie erkennen. Der Blutdruck wird durch beide Präparate erhöht, 0,1 g steigert u ca. 16—27 mm. Der Tonus des überlebenden Uterus (gravide, virginelle, pu perale) wird verstärkt, die rhythmischen Bewegungen werden regularisiert. (Ar d. Farmacol sperim. **20.** 371—83. 15/10. 385—91. 1/11. 1915. Camerino. Lab. materia medica. d. Univ.) GUGGENHEIM

Alfredo Chistoni, *Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Aconitinwirkung auf die cardiovaskulären und respiratorischen Systeme.* Die an Eskulenten u Hunden, sowie an überlebenden Kaninchenherzen ausgeführten Verss. ergab daß das Aconitin sowohl eine beschleunigende wie verlangsamende Wrkg. auf e Herztätigkeit ausübt. Bei den Verss. in situ geht die beschleunigende Wrkg. d lähmenden voraus. Am isolierten Herzen erfolgt durch kleine Gaben (Konzentration kleiner als 1 : 12000000) Beschleunigung des Herzschlages, durch größe (1 : 2000000) eine vorübergehende starke Beschleunigung, die von Stillstand o fibrillären Zuckungen gefolgt ist; Atropinisierung des Herzens läßt die förderl *Wrkg. des Aconitins* stark in den Vordergrund treten. Die Herzwrkg. des Aco tins ist wesentlich eine nervöse. Die Atmung der Säugetiere wird durch klein Dosen gefördert (Tachypnoe), durch größere gelähmt (Bradypnoe u. Apnoe), Atro wirkt antagonistisch. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20.** 411—32. 1/11. 433—49. 15 1915. Neapel. Inst. f. Pharmak. u. Ther. d. Univ.) GUGGENHEIM

Dario Maestrini, *Über die Entstehung der automatischen Herztätigkeit.* Lok Applikation einer 6%ig. Cocainlsg. am Sinus des Froschherzens bewirkt eine Aufhebung der automatischen Herztätigkeit. Die Rk. ist reversibel und kann durch Auswaschen mit Ringerlsg. behoben werden. Injektion der Cocainlsg. in den Vor-

hof oder die Herzkammer ruft kein Erlöschen der rhythmischen Herztätigkeit hervor. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 467—80. 15/11. 1915. Genua. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. J. Bauer, *Jean Baptiste Alphonse Chevallier und seine gewerbehygienischen Leistungen.* Ein Lebensbild des Genannten unter besonderer Berücksichtigung seiner Tätigkeit auf dem Gebiete der Gewerbehygiene. (Vtljschr. f. öff. Gesundh.-Pflege **47**. 293—325. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

F. Koelsch, *Zur Hygiene der Kalkstickstoffindustrie.* Eine Besprechung der bei der Kalkstickstoffabrikation beobachteten mehr oder minder spezifischen Gesundheitsstörungen. Diese werden veranlaßt durch Explosionen bei der Acetylenherst., bei der Verflüssigung der Luft und durch das fertige Prod. Ferner sind Vergiftungen durch Verunreinigungen des Kalkstickstoffs, besonders durch PH_3 beobachtet worden. Es kommen hinzu Schädigungen durch hohe Tempp., hauptsächlich bei der Carbidfabrikation, Verbrennungen durch flüssige Luft und Verätzungen durch Calciumcarbid und Kalkstickstoff. Eine ganz spezifische Kalkstickstoffvergiftung wird durch den Genuß von Alkohol ausgelöst. Die spezifische Giftwrkg. scheint hierbei vom Cyanamid auszugehen, welches zu 57% im Kalkstickstoff enthalten ist. Prophylaxe u. Therapie werden kurz behandelt. (Vtljschr. f. öff. Gesundh.-Pflege **47**. 326—50. München.) BORINSKI.

P. Carles, *Müssen die in den Nahrungsmitteln in wägbaren Mengen aufgefundenen Zinnverbindungen als giftig angesehen werden?* Vf. weist auf das V. von Zinnverbb. in anorganischer und organischer Form in einer Reihe von Nahrungsmitteln, wie Pfefferkuchen, Tomatenbrei, Kirschen-, Spargel- und Champignonkonserven hin und gibt zu bedenken, ob nicht auch das in organischer Bindung vorhandene Sn, wie es bei den Kirschen-, Spargel- und Champignonkonserven der Fall ist, bei häufigem Genuß dieser Nahrungsmittel ebenso wie das in mineralischer Form vorhandene Sn schädlich wirken könne. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 216 bis 219. 15/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

Adolf Kutschera, *Außergewöhnliche Bleivergiftungen in Tirol.* Es wird über zwei Fälle von Massenvergiftungen durch Blei berichtet. In dem einen Fall erkrankten 21 Personen, von denen drei starben, durch den Genuß bleihaltigen Leitungswassers, in dem anderen 7 Personen (2 Todesfälle) durch den Genuß bleihaltigen Mehles. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 135—36. 3/2. Innsbruck.) BORINSKI.

Nicol, *Über Vergiftung mit Acetylengas.* Es werden zwei Fälle von schwerer Acetylenvergiftung beschrieben. Obwohl das aus technischem Calciumcarbid hergestellte Gas Verunreinigungen von PH_3, H_2S u. CO enthält u. die toxische Wrkg. des Acetylens im allgemeinen sehr gering ist, scheint es sich in den vorliegenden Fällen doch um eine reine Acetylenvergiftung zu handeln, zumal CO im Blute der Erkrankten nicht nachweisbar war. (Münch. med. Wchschr. **63**. 193—94. 8/2.) BORINSKI.

M. Mansfeld, *Ergebnisse der Lebensmittelkontrolle im Kriegsjahr 1914/15.* Vortrag, gehalten in der Plenarversammlung des Vereins Österreichischer Chemiker. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **19**. 20—22. 1/2. [8/1.*] Wien.) JUNG.

S. Henry Ayers und **William T. Johnson jr.**, *Eine bakteriologische Studie über Eiscreme im Kleinhandel.* Es wurden verschiedene Proben Vanilleeiscreme in Washington

in den Sommer- u. Wintermonaten mit folgenden Ergebnissen untersucht: 1. Die Acidität (als Milchsäure berechnet) betrug 0,09—0,387, durchschnittlich 0,206%; ein Zusammenhang zwischen Säuregrad und Bakteriengehalt wurde nicht gefunden. — 2. Der gesamte Bakteriengehalt pro ccm betrug im Sommer (94 Proben) 120000 bis 510000000, durchschnittlich 37859907, im Winter (91 Proben) 13000—114000000, durchschnittlich 10388222 Keime. Der erheblich geringere Gehalt der Winterproben wird noch an einer Anzahl von Werten erläutert. — 3. In 71 Sommer- u. 28 Winterproben wurden die einzelnen Bakteriengruppen mittels der Milchröhrchenmethode bestimmt. Es ergaben sich durchschnittlich:

	Sommerproben		Winterproben	
	Durchschnittl. Zahl pro ccm	Durchschnittl. Gruppen-%	Durchschnittl. Zahl pro ccm	Durchschnittl. Gruppen-%
Säurekoagulierend .	18861805	49,82	3203728	30,84
Säurebildend . . .	7844575	20,72	3950641	38,03
Indifferent	5292815	13,98	499673	4,81
Alkalibildend . . .	704195	1,86	563042	5,42
Peptonisierend . . .	5156519	13,62	2171138	20,90

4. Bei den Sommerproben waren von der säurekoagulierenden Gruppe 52,81% aktiv genug, um Milch in 48 Stdn. bei 30° zu koagulieren, der Rest koagulierte langsamer und mag zu einer besonderen Varietät von Säurebildnern gehören. Bei den Winterproben vermochten nur 26,69% der Keime dieser Gruppe die Koagulation in 48 Stdn. zu bewirken. — 5. Auch von den peptonisierenden Bakterien war in den Sommermonaten ein größerer Teil (43,54%) als im Winter (34,06%) aktiv, so daß Milch in 48 Stdn. bei 30° peptonisiert wurde. — 6. Gasbildende Bakterien der Coli-Aerogenesgruppe fanden sich im Sommer (durchschnittlich bei 57 Proben 29554 Keime) weit zahlreicher als im Winter (durchschnittlich 889 Keime), wo sie verhältnismäßig oft überhaupt nicht gefunden wurden. Die verschiedenen Verss., mittels geeigneter Nährböden Bacterium coli im Eiscreme nachzuweisen, lieferten kein völlig befriedigendes Ergebnis. (United States Department of Agriculture. Bulletin No. 303. 29/10. 1915. Washington, D. C. Bureau of Animal Industry.)

SPIEGEL.

Medizinische Chemie.

I. Thöni und A. C. Thaysen, *Experimentelle Untersuchungen zur Feststellung der Mindestzahl von Bacillen, die bei Meerschweinchen noch Tuberkulose hervorruft.* Die Impfdosis wurde mittels des BURRIschen Tuscheverf. bestimmt. Bei einer ersten Versuchsreihe mit 19 Meerschweinchen lagen die Dosen zwischen 10 und 76 Bacillen; nur bei einem mit 71 Bacillen geimpften Tiere konnte eine Infektion festgestellt werden. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden 22 Meerschweinchen mit Dosen von 99—343 Bacillen geimpft, ohne daß eine Infektion festgestellt werden konnte. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch mit der fast ohne Ausnahme vertretenen Ansicht, daß ein oder einige wenige (10—20) Bacillen zur Tuberkuloseinfektion beim Meerschweinchen genügen. Es beruht dies wohl darauf, daß bei den älteren Unterss. eine genaue Ermittlung der Zahl der Bakterien, die jeweils einverleibt wurden, ausgeschlossen war. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 1—14. Lab. d. Schweiz. Ges.-Amts.)

RÜHLE.

Adolph Eichhorn, *Versuche über Impfung gegen Milzbrand.* Die PASTEURsche Vaccine ist häufig von geringer Haltbarkeit, erfordert zwei Behandlungen zur

Erzeugung der Immunität, verursacht ferner nicht unbedeutende Tierverluste. Ihre Wirksamkeitsbestimmung ist nicht sehr genau ausführbar, und schließlich kann sie bei Herden, in denen die Krankheit bereits aufgetreten ist, zu ihrer Verbreitung durch Schwächung der Widerstandsfähigkeit der geimpften Tiere beitragen. Sporenvaccinen, die neuerdings an verschiedenen Stellen mit Erfolg verwendet werden, sind gut haltbar, teilen aber die übrigen oben erwähnten Nachteile. Nun haben Sclavo, Sobernheim u. a. gezeigt, daß Injektionen steigender Mengen von virulenten Kulturen bei immunen Tieren ein Serum erzeugen, das großen Schutzwert gegen Milzbrand besitzt. Die Verss., die Vf. gemeinsam mit **Raymond A. Kelser** angestellt hat, beziehen sich auf die zweckmäßige Erzeugung solchen Serums und seine Verwendung für sich sowohl, als auch in Kombination mit Sporenvaccine.

Als geeignetste Tiere erwiesen sich Schaf u. Pferd. Die Impfung mit den Kulturen erfolgt besser subcutan als intravenös. Zur Best. der Wirksamkeit ist das Verf. von Ascoli dem von Sobernheim vorzuziehen. Das von Pferden gewonnene Serum soll in Mengen von 10 ccm große Tiere gegen die Infektion schützen. Die Behandlung mit Serum allein ist angezeigt, wenn die Infektion bereits in einer Herde aufgetreten ist, wenigstens bei den Tieren, die Erhöhung der Temp. aufweisen. Sonst empfiehlt sich die kombinierte Schutzimpfung. Die Sporenvaccine ist der Pasteurschen auch dann vorzuziehen, wenn damit allein immunisiert werden soll, da sie haltbarer und in ihrer Wirksamkeit besser bestimmbar ist. — Das Serum besitzt auch großen Heilwert; je nach der Schwere der Erkrankung sind hierfür 30—100 ccm zu verwenden, und ist die Behandlung nötigenfalls zu wiederholen. Da die Behandlung mit Serum allein nur passive Immunität verleiht, wird für sichere Vorbeugung eine kombinierte Nachbehandlung 3—5 Wochen nach jener empfohlen. Eine erhebliche Vereinfachung des Verf. wird von der Gewinnung konz. Serums und trockener Sporenvaccine erhofft. Verss. hierüber sind noch im Gange. (United States Department of Agriculture. Bulletin No. 340. 27/12. 1915. Washington, D. C. Bureau of Animal Industry.) Spiegel.

Sigmund Fränkel und **Edine Fürer**, *Über die Einwirkung artfremder Sera auf Neoplasmen.* Es sollte festgestellt werden, ob Impftumoren durch die Injektion von artfremdem Serum beeinflußbar sind. Als Versuchstiere dienten Mäuse, welche mit Ehrlich-Carcinom oder Ehrlich-Sarkom geimpft waren. Injiziert wurde Pferde-, Ziegen-, Schaf-, Gans-, Kaninchen- und Meerschweinchenserum. In keinem der Verss. gelang es, das Tumorwachstum völlig zu verhindern, noch weniger, den Tumor zur Einschmelzung zu bringen. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 63—64. 20/1. Wien. Chem. Lab. d. K. K. österr. Gesellschaft f. Erforschung. u. Bekämpfung d. Krebskrankheit.) Borinski.

Leo Zupnik, **A. v. Müller** und **Karl Leiner**, *Erfahrungen über Praxis und Theorie der Vaccinetherapie.* Behandlung des Typhus abdominalis mit Mäusetyphus. An Stelle von Typhusbacillenpräparaten kann mit Vorteil Mäusetyphusvaccine verwendet werden, welche weniger giftig ist. Die Dosis ist bei dieser ebenso wie bei anderen Typhusvaccinen auf Grund von Tastverss. zu individualisieren. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 64—70. 20/1. Wien. K. K. Reservehospital Nr. 7.) Borinski.

Agrikulturchemie.

P. Rohland, *Die Eosinfärbung der Futtergerste.* Nach Vorschriften des Bundesrates vom 2. Oktober 1915 wird auch weiterhin die Futtergerste mit Eosin gefärbt. Nun stellte sich aber heraus, daß mit Eosingerste gefütterte Tiere zwar, im Dunkeln

gehalten, nicht erkrankten, dagegen krank wurden, wenn sie ins Freie gekommen waren. Nach Fr. Schanz ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß im Lichte das Eosin als starker Katalysator für die Eiweißkörper des Blutes in Frage kommt. Vf. rät, an Stelle von Eosin einen pflanzlichen Farbstoff zum Färben der Gerste zu benutzen. Es erscheint unwahrscheinlich, daß diese Farbstoffe sich als Katalysatoren für die Eiweißstoffe des Blutes in dem obigen Sinne betätigen werden. (Pharm. Zentralhalle **56**. 769—70. 23/12. 1915. Stuttgart.) Düsterbehn.

Lymann J. Briggs und **H. L. Shantz**, *Stündliche Ausdünstung an klaren Tagen in der Abhängigkeit von periodischen Faktoren der Umgebung.* Die Verdunstung wurde mittels automatischer Registrierwagen an Weizen, Hafer, Roggen, Sorghum, Alfalfa und Amaranthus gemessen, die in großen geschlossenen Töpfen mit für n. Wachstum ausreichenden Bodenmengen gehalten wurden. Gleichzeitig wurden automatisch Strahlungsintensität, Lufttemp., Depression des Thermometers mit feuchter Kugel, Verdampfung von freier Wasserfläche und Windgeschwindigkeit gemessen. Die Kurven, deren Einzelheiten im Original nachgesehen werden müssen, lassen die benutzten Pflanzen in zwei Klassen teilen. Bei den Cerealien zeigt sich ein deutlicher Wechsel des Verlaufes während des Vormittags, dem keine derartigen Änderungen der äußeren Faktoren entsprechen, und der einer Änderung in der Pflanze mit dem Ergebnis einer Herabsetzung des Ausdünstungsbetrages zugeschrieben werden muß. Bei den Futterpflanzen und Amaranthus finden sich keine oder nur geringe Zeichen einer solchen Veränderung. (Journ. of Agricultural Research **5**. 583—649 und 3 Tafeln. 3/1. Washington, D. C. Department of Agriculture. Bureau of Plant Industry.) Spiegel.

Oswald Schreiner und **J. J. Skinner**, *Vorkommen von Aldehyden in Garten- und Ackerböden.* Die Vff. haben verschiedene *Bodenproben* auf das Vorhandensein von *Aldehyden* untersucht. Die Proben wurden mit 3%ig. Natronlauge extrahiert, die mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. filtriert, ausgeäthert, der Aldehyd über die Bisulfitverb. gereinigt und durch Rkk. als Aldehyd identifiziert. Die Vff. berichten über den Zusammenhang des Aldehydvorkommens mit der Ertragfähigkeit der Böden u. über Wachstumsverss. in Ggw. von Salicylaldehyd und der extrahierten Aldehyde. (Journ. Franklin Inst. **178**. 329—43. September 1914. Fertility Investigation. Bureau of Soils. U. S. Department of Agriculture.) Jung.

R. S. Potter und **R. S. Snyder**, *Der Aminosäurestickstoff des Bodens.* Die Vff. konnten nach der Methode von Soerensen im Boden keinen Aminosäurestickstoff nachweisen, die Koberesche Methode ergab folgende Resultate: Im verd. Säureextrakte kein Aminosäure-N, auch nicht auf künstlichem Zusatz, im verd. Alkaliextrakte wird der gesamte Amino-N gefunden, wobei es ohne Einfluß auf das Resultat ist, wenn die Extraktionsdauer statt 1 Stde. auf mehrere Stdn. ausgedehnt wird. In den untersuchten Böden war der Gehalt an Aminosäure-N geringer als der an NH_3-Stickstoff, jedoch scheint er mit letzterem in gewissen Verhältnissen zu stehen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1049—53. Dez. [24/6.] 1915. Ames, Iowa. Lab. f. Bodenchemie d. Versuchsstation f. Iowa.) Grimme.

Walter Thomas und **William Frear**, *Der Einfluß des Feinheitsgrades der Mahlung auf die Wirksamkeit von Kalkmehl als Bodenverbesserer.* Die Verss. der Vff. ergaben, daß die besten Kulturergebnisse bei Verwendung möglichst fein gemahlenen Kalkmehles erzielt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1041 bis 1042. Dez. [25/6.] 1915. State College Pa. Landwirtsch. Versuchsstation für Pennsylvania.) Grimme.

Walter Thomas und **William Frear**, *Das Kalk-Magnesiaverhältnis in der Bodenverbesserung.* Auf Grund umfassender Kulturverss. und Unterss. der gezogenen Kulturgewächse ziehen die Vff. den Schluß, daß auf das Wachstum am besten ein CaO : MgO-Verhältnis von 3 : 1 wirkt, und daß die Oxyde eine etwas höhere Wrkg. als die Carbonate ausüben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1022—44. Dez. [25/6.] 1915. State College Pa. Landwirtsch. Versuchsstation für Pennsylvania.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Nacken, *Über das Wachsen von Krystallpolyedern in ihrem Schmelzfluß.* Das Wachstum von Krystallen aus dem Schmelzfluß ist noch nicht genauer verfolgt worden, man hat nur ohne Rücksicht auf die krystallographische Orientierung die Übergangsgeschwindigkeit aus dem amorphen in den krystallinen Zustand gemessen. Zur Beantwortung der Frage, ob die Oberfläche eines in unterkühlter Schmelze wachsenden Krystalls unter allen Umständen Schmelztemp. annimmt, wenn die Krystallisationsgeschwindigkeit über 3 mm in der Minute beträgt, u. der Wert der konstanten maximalen Krystallisationsgeschwindigkeit noch nicht überschritten ist, wurden Beobachtungsreihen mit Salol und Benzophenon durchgeführt. In beiden Fällen stieg die Temp. beim Eintauchen schnell um einige Grade, veränderte sich dann trotz des Weiterwachsens des Krystalls nur wenig u. erreichte die Schmelztemp. nicht. „Obgleich die Beobachtungstemp. nur wenige Grade unter der Schmelztemp. liegt, besitzen die Grenzflächen zwischen krystallisierter und amorpher Phase diese Schmelztemp. nicht, sondern eine erheblich niedrigere. Da nun das Temperaturgefälle hier ganz bedeutend kleiner ist als bei den Verss. in Röhrchen (TAMMANN u. a.), so ergibt sich, daß auch bei diesen in der Grenzfläche die Schmelztemp. nicht mehr erreicht wird, wenn die Unterkühlungen nur ganz geringe Werte annehmen, jedenfalls keineswegs, wenn die zur Überschreitung der maximalen Krystallisationsgeschwindigkeit notwendigen Temperaturgefälle herrschen". Einfacher als bei unterkühlten Schmelzen wird die Beobachtung, wenn die Schmelze Schmelztemp. besitzt, und durch den wachsenden Krystall die freiwerdende Krystallisationswärme abgeführt wird. Eine Kupferhalbkugel, deren Temp. durch ein angelötetes Thermoelement bestimmbar ist, läuft in einen Kupferdraht aus, welcher durch Wasserspülung gekühlt werden kann, und ist in den Beobachtungskrystall eingeschmolzen. Sie taucht, mit Wärmeschutz versehen, in das mit der Schmelze zu beschickende Gefäß, welches seinerseits in einem Thermostaten steht. Die Wasserspülung wird von einem anderen Thermostaten geliefert und so die Temperaturdifferenz hergestellt. Mit diesem App. wächst der Krystall zur Kugel, zum Rotations- oder dreiachsigen Ellipsoid u. erhält erst dann Flächen, wenn die Oberfläche nicht gleichmäßig Schmelztemp. besitzt, u. lokal die Temp. bis in die Schmelze hinein tiefer sinkt. Während nach TAMMANN zur Erzielung von Flächen Temperaturdifferenzen von 50 u. mehr Grad erforderlich sein müßten, zeigten Verss. mit Salol und Benzophenon, daß dazu ganz geringe Differenzen (bei Salol etwa 1,5°) ausreichen. Bei den beiden Körpern ist also der Temperaturbereich, innerhalb dessen auf der Oberfläche des wachsenden Krystalls Schmelztemp. herrscht, nur klein, beim W. gelang es umgekehrt nicht, diesen Bereich zu überschreiten und Flächen zu erhalten. Aus den Beobachtungen ergibt sich, „daß die Krystallisationsgeschwindigkeit eines wachsenden Krystalls innerhalb bestimmter Temperaturgefälle unabhängig von der Richtung ist; hier spielt allein die Wärmeleitung eine Rolle, so daß die Krystallisationsgeschwindigkeit proportional ist der Temperaturdifferenz, die zwischen der wachsenden Grenzfläche

und der Abkühlungsfläche herrscht". (N. Jahrb. f. Mineral. **1915**. II. 133—64. Tübingen.) ETZOLD.

O. Weigel, *Über einige physikalische Eigenschaften des Carborunds.* I. Teil. Der vorliegende erste Teil behandelt neben einigen krystallographisch-chemischen Beobachtungen die optischen Eigenschaften des Carborunds. Die Carborundstufen stammten aus den Carborundwerken in Schachem am Bodensee. Beobachtet wurde Zwillingsbildung und Ätzfiguren mit einer Schmelze von K_2CO_3 + KNO_3, sowie mit reinem K_2CO_3. Die Brechungsindices wurden zwischen Zimmertemp. und 1140° für 5 verschiedene Wellenlängen (455,4 $\mu\mu$ bis 649,7 $\mu\mu$) bestimmt. Wird ein klarer Carborundkrystall bis dicht unter Rotglut erhitzt, so färbt er sich tief grüngelb, um bei Abkühlung nahezu wieder ebenso farblos zu werden wie vor der Erwärmung. Das Verhalten ließ auf erhebliche Änderungen der Absorption im Krystall mit der Temp. schließen. Vf. hat die Absorptionskurve im ganzen sichtbaren Spektrum für verschiedene Tempp. festgelegt und aus ihrer Verschiebung mit der Temp. die Absorptionsgrenze quantitativ hergeleitet. Der steile Ast der Absorptionskurve verschiebt sich in nahezu paralleler Stellung mit steigender Temp. nach größeren Wellenlängen. Das weniger ausgeprägte Absorptionsgebiet im Rot zeigt keine merkliche Veränderung mit der Temp. Die beobachtete Verschiebung der Absorptionsgrenze kann auf eine wirkliche Verschiebung des Streifens der metallischen Reflexion oder auf eine Verbreiterung desselben zurückgeführt werden, d. h. auf eine Abnahme der Eigenfrequenz der im Ultraviolett schwingenden Elektronen oder eine Zunahme von deren Dämpfung. Vf. findet, daß mit zunehmender Temp. eine erhebliche Abnahme der Eigenfrequenz und eine weit bedeutendere Zunahme der Dämpfung stattfindet, und daß diese beiden Veränderungen in einem einfachen Zusammenhang zu stehen scheinen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1915**. 264—98. 5/6. Marburg.) BYK.

F. Zambonini, *Anhang zur vesuvischen Mineralogie.* Neues Material zeigte Folgendes: *Chlorocalcit* ist ein ausgesprochen pseudokubisches, wahrscheinlich rhombisches Mineral. — *Baddeleyit*, bisher nie in vulkanischen Auswürflingen gefunden, tritt in einem Sanidinit vom Mte. Somma auf, neben Sanidin, Nephelin, Amphibol, Biotit, Fluorit, Orthit, Magnetit und Zirkon. Er wird mit seinen tafelförmigen, oft zu Büscheln vereinigten und verzwillingten Krystallen eingehend beschrieben, zeigt 0,9872 : 1 : 0,5097, β = 99° 7′ 30″, deutlichen Pleochroismus und starke Doppelbrechung. Auffallend ist die Isotypie (nach RINNE, vom Vf. als Wiederholung desselben Krystalltypus an verschiedenen Derivaten eines Elementes oder einer Verb. erklärt) zwischen dem Baddeleyit u. zahlreichen Zr-haltigen Mineralien (Låvenit, Wöhlerit, Hiortdahlit usw.). — *Hydrargillit* fand sich 1911 in Kraterfumarolen, und zwar als blätterig-faserige Aggregate in Bassanit oder in Form kleiner, hexagonal begrenzter Tafeln. D. 2,39—2,42. Umwandlungsprod. der Feldspäte und des Leucits. — *Lithidionit* und *Neocyanit* stellen sich als identisch heraus, so daß der letztere Name zu streichen ist. 0,4506 : 1 : 0,3997, β = 114° 3′. D. 2,56. — *Rivait.* Härte 5, $D.^{20}$ 2,55—2,56 (vgl. N. Jahrb. f. Mineral. **1914**. II. 28; C. **1914**. II. 1066). — Der *Kaliophilit* kommt als Umwandlungsprod. des Leucits vor, hat Zus. 1 und D. 2,56. — *Nephelin* (begleitet von schwarzgrünem Augit, Idokras und Wollastonit) hat die Zus. 2, zum Vergleich ist die Zus. eines Nephelins aus dem Hiortdahlit führenden Mikrosyenit nach STELLA-STARRABBA unter 3 beigefügt (die optischen Eigenschaften siehe im Original). — *Cancrinit*, für den Mte. Somma neu, hat D. 2,43—2,44, Zus. 4 u. scheint aus Nephelin hervorgegangen zu sein. Als Formel folgt aus der Analyse $7Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2{,}5Na_4(Al \cdot NaCO_3)_2Si_2O_8 \cdot 0{,}25Na_4(Al \cdot Cl)_2Si_2O_8 \cdot 1{,}4H_2O$. — *Perowskit*, neu für den Vesuv und die Somma,

bildet kleine Würfel. — *Bassanit* wurde vergesellschaftet mit Hydrargillit u. Gips in Fumarolen gefunden, hat D. 2,73—2,74 u. Zus. 5, aus der die Formel $7CaSO_4 \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 3H_2O$ folgt. Der Wasserüberschuß kommt vom Gips her und ist anderenteils hygroskopisches W. Das Mineral wandelt sich, auf dem Meckerbrenner erhitzt, in Anhydrit um. — *Alunit* ist neu für den Vesuv u. von JOHNSTON LAVIS, sowie SPENCER als vollkommen zersetzter Chlormanganokalit beschrieben worden.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Cl	CO_2	SO_3	H_2O	Unl.
1.	38,53	32,20	0,12	0,28	Sp.	26,62	2,12	0,14	—	—	—	0,15 [1]
2.	42,73	33,62	0,51	1,08	Sp.	5,40	17,00	—	—	—	—	—
3.	44,29	33,82	0,61	0,94	0,06	4,29	16,89	—	—	—	—	—
4.	35,00	29,24	0,51	9,77	Sp.	1,03	16,37	0,54	6,52	—	1,51	—
5.	—	9,06	—	33,42	—	—	—	—	—	47,90	9,51	—

[1]) $O = Cl_2 = 0{,}03$.

(Atti R. Accad. delle Science Fis. e mat. di Napoli **15**. Abh. Nr. 12. 1—51; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 292—310. 14/12. 1915. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

A. Pelloux, *Connellit von Arenas* (*Insel Sardinien*). Dieses bis jetzt in Italien noch nicht beobachtete Mineral bildet Rosetten kleiner Nädelchen, welche nebst Spangolitkryställchen in einer von Azurit ausgekleideten Druse sitzen. $\omega = 1{,}735$, $\varepsilon = 1{,}758$. Härte etwas über 2. (Annali Museo Civico di Storia Naturale di Genova **5**. 205—8; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 313. 14/12. 1915. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

A. Pelloux, *Variscit vom Sarrabus* (*Insel Sardinien*). Das Mineral bildet Äderchen und Knoten in einem schieferigen Gestein bei Gennarella, Gemeinde Villaputzo, es hat variolitische Struktur, muscheligen Bruch und sehr hellgrüne Farbe. Härte 4. D. 2,47. Zus.:

P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O	Summe
42,27	33,29	1,71	23,11	100,38.

(Annali del Museo Civico di Storia Naturale di Genova **5**. 470—72: Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 314. 14/12. 1915. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

E. Manasse, *Petrographische und mineralogische Untersuchungen über den Monte Arco* (*Insel Elba*). Es werden folgende Mineralien beschrieben: *Magnetkies*, Härte 4, D. 4,56, Formel Fe_5S_6 nach der Zus: 59,02 Fe, 39,33 S, Spur CaO, Spur MgO, in HCl unl. 0,61. — *Mißpickel*, bildet im Lager Santi dichte, weißlichgraue MM. mit blätteriger Struktur. Härte 5—6, D. 5,78. Zus. 33,28 Fe, 0,48 Co, 46,98 As, 18,74 S, 1,49 unl. in HNO_3. — *Bleiglanz* im Lager Nord ist zinkhaltig (96,45 PbS, 3,55 ZnS). — *Opal* begleitet den Limonit im Lager Centrale und besteht aus 4,86 H_2O, 90,88 SiO_2, 4,14 Fe_2O_3. — *Stilpnosiderit* besteht aus 14,20 H_2O, 2,57 SiO_2, 83,16 Fe_2O_3, Spur MgO und CaO, daher die Formel $H_6Fe_4O_9$. — *Apatit* in Quarzurmalingängen. Zus.: 54,86 CaO, 42,23 P_2O_5, 0,31 Cl, 2,27 F, $O = F_2 = 1{,}09$, 99,44 Summe. — *Turmalin* bildet Sonnen in Apliten, Pegmatiten, sitzt aber auch in Schiefern. D. 3,12. Aus Analyse 1 berechnet Vf. die Bruttoformel: $16SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot 9Al_2O_3 \cdot 3FeO \cdot 4MgO \cdot Na_2O \cdot 3H_2O$. — *Ilvait* bildet krystalline, dichte, schwarze MM. zwischen den Eisenerzlagern und den auflagernden Marmoren. Härte 6, D. 3,95. Zus. 2. — *Epidot* ist mit Ilvait und Pyroxen innig gemengt, bildet aber an der Punta delle Cannelle auch einen dichten Epidosit. Härte 6. D. 3,29. Zus. 3. — *Hedenbergit* ist das häufigste Eisenkalksilicat, blätterig- oder radialfaserig. Härte 5, D. 3,5. Zus. 4. — *Amianth*, mit Mizzonit und Quarz reichlich in Gängen

von ockerigen Eisenmanganerzen. Zus. 5. — *Halloysit*, in den Magnetitlimonitmassen vom Lager Centrale. Schön weiß, undurchsichtig, wird im W. fast durchsichtig und läßt Gasblasen entweichen. Härte zwischen 1 und 2, D. 2,16. Zus. 6. — *Samoit*. Zusammen mit Halloysit u. Chrysokoll kommt ein gehärteter Gallerte ähnelndes Mineral vor. Amorph, grünlich, hellhimmelblau oder weiß, Härte 3, D. 2,08. Durch HCl vollkommen zersetzt unter Abscheidung von Kieselgallerte. Analyse 7 stimmt gut mit der des Samoits von Upolu überein. Vf. hält seinen Samoit für ein Hydrogel, d. h. eine Adsorptionsverb. Das W. entweicht kontinuierlich (Tabelle beigegeben).

	H_2O	F	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	B_2O_3
1.	1,93[1])	Sp.	36,09	34,43	—	8,58[2])	Sp.	0,53	5,60	0,35	2,09	10,40[3])
2.	2,73	—	29,61	0,63	19,81	33,78	0,51	13,23	Sp.	—	—	—
3.	1,95	—	36,51	24,50	12,38[4])	—	—	24,34	0,45	—	—	—
4.	0,68	—	48,05	1,61	—	26,14[2])	1,15	20,40	1,34	—	—	—
5.	1,92	—	54,65	1,59		—	—	14,21	25,98	0,21	1,19	—
6.	26,72	—	39,17	34,20	—	—	—	Sp.	—	—	—	—
7.	29,64	—	32,79	34,59	—	—	—	1,56	0,50	—	—	—[5])

[1]) Berechnet aus dem Glühverlust unter der Annahme, daß das zweiwertige vollständig in dreiwertiges Eisen umgewandelt ist. — [2]) Fe_2O_3 wurde nicht bestimmt. — [3]) Aus der Differenz. — [4]) FeO nicht bestimmt. — [5]) Spur CuO.

(Atti Soc. Tosc. d. Scienze Naturali Memorie **28**. 118—89; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 315—19. 14/2. 1915. Ref. ZAMBONINI) ETZOLD.

W. Meigen und **G. Stecher**, *Chemische Untersuchungen über die Gesteine der Limburg bei Sasbach am Kaiserstuhl.* Vff. geben eine kurze geologische Beschreibung der Gesteine des Limberges und 7 Analysen der letzteren, da die älteren Analysen (ROSENBUSCH, KNOP) den jetzigen Ansprüchen nicht mehr genügen. Es handelt sich dabei um vier Limburgite, zwei Nephelinbasalte und einen Tephrit. Die Werte für die OSANNschen Formeln werden beigefügt und die Lage der Gesteine im OSANNschen Dreieck bestimmt. (Mitt. d. Großh. Bad. Geol. Landesanstalt **8**. 163—90. Sep. v. Vff.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Hobert C. Dickinson, *Die Bestimmung von Verbrennungswärmen und die Verbrennungswärmen von Rohrzucker, Benzoesäure und Naphthalin.* Auszug aus den scientific Papers of the Bureau of Standards, in dem auf eine Methode zur Eichung von Calorimetern auf elektrischem Wege, auf eine ausgedehnte Reihe von Beststs. der *Verbrennungswärmen* von *Rohrzucker*, *Benzoesäure* und *Naphthalin*, auf Unterss. der verschiedenen Versuchsfehler hingewiesen wird. Als geeignetste Ursubstanz für Calorimeterbeststs. erwies sich Benzoesäure. (Journ. Franklin Inst. **178**. 345—47. September 1914.) JUNG.

L. J. Gillespie, *Die Acidität des Ackerbodens und Messungen seiner Wasserstoffionenkonzentration.* Es werden Methoden zur elektrometrischen und colorimetrischen Best. der $\overset{+}{H}$-Ionenkonzentration in mit zwei Teilen W. vermischtem Ackerboden angegeben. 22 Ackererden von verschiedenen Zuss. und Aciditäten wurden mit Hilfe dieser Methoden geprüft. Dabei wurden Exponenten der $\overset{+}{H}$-Ionen

zwischen 4,4 und 8,6 gefunden. Einige Werte entsprechen saurer, einige fast neutraler und einige deutlich alkalischer Rk. Von den sauren Werten trugen einige stark sauren Charakter. In 19 Fällen konnten zwei verschiedene Indicatoren für die colorimetrische Unters. angewendet werden, und die zwei erhaltenen Resultate wiesen gute Übereinstimmung auf. In allen Fällen stimmten elektrometrische und colorimetrische Resultate gut überein. Dadurch wird bewiesen, daß die beiden Methoden vergleichbare Resultate liefern, die angenähert richtig sein dürften. (Journal of the Washington Academy of sciences **6**. 7—16. 4/1. Bureau of Plant Industry.) Byk.

Pozzi-Escot, *Über einige Guanoanalysen.* Im Anschluß an die Veröffentlichung von Hutin (Ann. Chim. analyt. appl. **19**. 332; C. **1915**. I. 903) erörtert Vf. die Grundlagen des Guanohandels. Die besten Guanos sind die frischen, deren N-Gehalt bis zu 13% steigen kann. Guanos mit einem N-Gehalt von 3—7% gelten als arm, solche mit einem N-Gehalt unter 3% werden nicht mehr abgebaut. Der Preis des Guanos richtet sich nach dem N-Gehalt, wenn dieser 7% übersteigt, andernfalls nach den Gewinnungskosten. Guanos, welche mehr als 50% Unl. enthalten, werden in der Regel ebenfalls nicht mehr abgebaut. Der Wassergehalt der Guanos übersteigt meistens 4%. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 99—101. Mai 1915) Düsterb.

Maurice Drapier, *Anwendung der Kryoskopie in der chemischen Analyse.* Vf. will die Zus. eines binären Gemisches zweier schwer trennbarer Körper dadurch bestimmen, daß er die Gefrierpunktserniedrigung mißt, die das Gemisch in einer der Komponenten kraft seines Gehaltes an der anderen hervorruft. Er dehnt die Methode auch auf ein Gemisch mehrerer Komponenten zur Best. des Gehaltes an einer derselben aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 461—63. 18/10. 1915.) Byk.

H. Pellet, *Über das von den Titerlösungen bei verschiedenen Temperaturen eingenommene Volumen.* Im Anschluß an die Mitteilung von Debrun (Ann. des falsifications **7**. 407; C. **1915**. II. 1313) weist Vf. darauf hin, daß die gewöhnlichen Titerlsgg., wie SS. und Alkalien, sowie die gewöhnlichen Zuckerlsgg., Rohrzucker- und Rübensaft nahezu den gleichen Ausdehungskoeffizienten wie dest. W. besitzen. Es besitzt also 1 ccm bei 4° den Raum von 1,00000, bei 10° den Raum von 1,00026, bei 15° den Raum von 1,00085, bei 20° den Raum von 1,00175, bei 25° den Raum von 1,00295, bei 30° den Raum von 1,00425, bei 35° den Raum von 1,00583 ccm. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 97—99. Mai 1915.) Düsterbehn.

G. Bruhns, *Zur Sauerstoffbestimmung nach L. W. Winkler. II.* (I. vgl. S. 232.) Es werden noch die Schwierigkeiten besprochen, die bei Ggw. von Fe_2O_3 oder dessen Salzen bei Best. des O-Gehaltes in W. nach Winkler entstehen. Eine Verzögerung der durch Fe_2O_3 verursachten Jodausscheidung wird schon erreicht, wenn man zum Ansäuern nach der Fällung der Mn-Oxyde nicht HCl, sondern H_2SO_4 nimmt; auch empfiehlt es sich dann, statt $MnCl_2$ $MnSO_4$ zu nehmen. Man kann auch mit $KHSO_4$ ansäuern; es liefern dann die Fällungen mit $MnCl_2$ oder $MnSO_4$ gleiche Ergebnisse. Auch die H_3PO_4, die ein bekanntes Mittel ist, um Fe möglichst wenig empfindlich gegen Reduktionsmittel zu machen, löst, wie HCl, die Mn-Oxyde gut u. vollständig u. ruft auch die Jodausscheidung hervor. Ist keine H_3PO_4 vorhanden, so kann man sich mit einer Lsg. von Na_2HPO_4 in HCl helfen. Weiterhin zeigt Vf., daß man bei der O-Best. nach Winkler zum Ansäuern ganz allgemein auch statt der konz. HCl verd. HCl, z. B. 6-n. HCl (1 + 1) oder 9-n. H_2SO_4 (1 + 3) verwenden kann; der mit diesen, in größerer Menge benötigten Verd. SS. eingeführte O ist auf die Ergebnisse ganz ohne Einfluß. Liegt neben

Fe_2O_3 auch FeO vor, so kann man entweder gleichzeitig mit der O-Best. in einer anderen, angesäuerten Teil der Wasserprobe das FeO mit $KMnO_4$ bestimmen und den für 100 ccm ermittelten Betrag der Sauerstoffzahl hinzufügen, oder die mit $KMnO_4$ bis zur beginnenden Rötung versetzte Wasserprobe zur O-Best. benutzen. Das erste Verf. ist genauer und daher vorzuziehen, wenn genügend W. vorhanden ist. (Chem.-Ztg. **40**. 45—46. 12/1. 71—73. 19/1. Charlottenburg.) RÜHLE.

L. Ferré, *Volumetrische Bestimmung der schwefligen Säure im Wein.* (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 151—55. 15/7. 1915. — C. **1914**. II. 803.) DÜSTERBEHN.

A. Sander, *Studien über Sulfite, Thiosulfate und Polythionate. III.* (Vergl. Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 273; Chem.-Ztg. **39**. 945; C. **1915**. II. 456; **1916**. I. 267.) Zur Klärung der Widersprüche, die zwischen älteren Unterss. von ROSE, KESSLER usw. und den Angaben von FELD (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 293; C. **1911**. I. 970) über die Rk. zwischen $HgCl_2$ und Thiosulfaten usw. bestehen, hat Vf. eine quantitative Best. der Hg-Ndd. vorgenommen. Die Best. wurde mit Thiosulfat, Tri- und Tetrathionat ausgeführt. Die S-Verb. wurde in der Wärme mit überschüssigem $HgCl_2$ versetzt. Nach längerem Stehen wurde der Nd. bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analysen zeigten, daß $HgCl_2$ auf Thiosulfate und Polythionate nicht oxydierend einwirkt, sondern daß hierbei eine doppelte Umsetzung stattfindet. Die Rkk. verlaufen in folgenden drei Phasen:

Bei Thiosulfat: 1. $Na_2S_2O_3 + HgCl_2 = HgS_2O_3 + 2NaCl$;
2. $HgS_2O_3 + H_2O = HgS + H_2SO_4$; 3. $2HgS + HgCl_2 = Hg_3S_2Cl_2$.
Bei Trithionat: 1. $K_2S_3O_6 + HgCl_2 = HgS_3O_6 + 2KCl$;
2. $HgS_3O_6 + 2H_2O = HgS + 2H_2SO_4$; 3. $2HgS + HgCl_2 = Hg_3S_2Cl_2$.
Bei Tetrathionat: 1. $K_2S_4O_6 + HgCl_2 = HgS_4O_6 + 2KCl$;
2. $HgS_4O_6 + 2H_2O = HgS + 2H_2SO_4 + S$; 3. $\longrightarrow Hg_3S_2Cl_2$.

Die Reaktionsgleichungen von FELD sind also nicht zutreffend. — *Best. von Trithionat neben Tetrathionat.* Diese kann durchgeführt werden durch Anwendung der Rkk. mit $HgCl_2$ in Verb. mit dem maßanalytischen Verf. von ELIASBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 320). Nach letzterem werden niedere S-Verbb. durch alkal. H_2O_2 zu Sulfat oxydiert nach den Formeln:

$$Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 + 2NaOH = 2Na_2SO_4 + 5H_2O;$$
$$Na_2S_3O_6 + 4H_2O_2 + 4NaOH = 3Na_2SO_4 + 6H_2O;$$
$$Na_2S_4O_6 + 7H_2O_2 + 6NaOH = 4Na_2SO_4 + 10H_2O.$$

Nach diesem Verf. wird das Gemisch der Thiosulfate und Polythionate maß-analytisch bestimmt. Eine zweite Probe der Polythionatlsg. wird gleichzeitig mit $HgCl_2$ behandelt und die gebildete H_2SO_4 mit NaOH titriert. Nach Umsetzung mit $HgCl_2$ verbraucht Tri- und Tetrathionat die gleiche Alkalimenge zur Neutralisation, während bei Einw. von H_2O_2 der Alkaliverbrauch verschieden ist (siehe Formeln). (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 11—12. 4/1. 16. 11/1. Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. Techn. Hochschule. Darmstadt.) SCHÖNFELD.

Fr. Fichter, *Borsäurelösung bei Gegenwart von Lackmustinktur.* Verdünnt man eine 0,64-n. Borsäurelsg. bei 20°, die auf Lackmus sauer reagiert, mit W., so schlägt ihre Farbe von Rosa in Blau um. Doch ist diese Erscheinung nicht, wie vielfach angenommen worden ist, auf Hydrolyse zurückzuführen, sondern sie zeigt den Zusammenhang zwischen der Nuance eines Indicators und dem absol. Gehalt des Lsg. an $\overset{+}{H}$-Ionen. (Journ. de Chim. physique **13**. 399—401. 31/12. 1915. Bas. Anorgan.-Chem. Lab.) BYK.

H. Graefe, *Beitrag zur Analyse von Kupfer-, Aluminium- und Zinklegierungen.* Mittels der folgenden Methode lassen sich *Cu-*, *Al-*, *Zn-Legierungen* in wenigen Stunden analysieren. 0,5 g Späne werden in 15 ccm konz. HNO_3 gel., verd.; etwa vorhandenes Zinnoxyd wird abfiltriert u. auf Kieselsäure geprüft. Die etwa 150 ccm betragende Flüssigkeitsmenge wird auf 60—70° erwärmt u. elektrolysiert. Cu und Pb werden in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden ausgeschieden. Die Lsg. von Al und Zn wird mit KOH abgestumpft, muß aber noch sauer reagieren. Al, Zn u. Fe werden mit kohlensaurem Na gefällt, ausgewaschen u. mit sehr wenig verd. H_2SO_4 (1 : 4) gel. Die Lsg. wird mit gesättigter Kalilauge im Überschuß versetzt. Man elektrolysiert anfangs mit 1 Ampère und 600—800 Touren u. steigert nach je 10 Min. um 1 Ampère. Nach 40 Min. u. bei 5 Ampère ist alles Zn niedergeschlagen. Der Nd. wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Fe und Al werden in besonderer Einwage bestimmt. (Chem.-Ztg. **40**. 102. 29/1. Hannover-Linden.) JUNG.

St. Minovici und **Em. Grozea**, *Einwirkung der Quecksilbersalze auf Aluminiumblech. Anwendung dieser Reaktion zum Nachweis der Quecksilbersalze in der allgemeinen und toxikologischen Chemie.* Werden einige Tropfen $HgCl_2$-Lsg. auf ein Stück Aluminiumblech gebracht, so hinterlassen sie nach dem Eintrocknen einen dem Mauersalpeter ähnlichen, auswitternden Rückstand. Letzterer bildet rasch einen Wulst weißer Fäden, die aus dem Metall herauswachsen und eine Länge von etwa 1 cm erreichen. Diese Rk. wird von allen Hg-Verbb., dem Metall, den Oxyden, den l. und unl. Salzen, erzeugt und durch die Ggw. fremder Salze nicht verhindert. Sie kann daher mit Vorteil zum Nachweis des Hg in der allgemeinen und toxikologischen Chemie dienen. (Bull. de l'Acad. Roum. **4**. 227—30. Januar. Bukarest. Analyt. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Bernard S. White, *Colorimetrische Methode zur Bestimmung von Kupfer und Eisen in Rohblei, Bleioxyd und Bleicarbonat.* Zur Ausführung der Best. genügen 10 g des Rohprod. oder 30 g des rafinierten Materials. Der Analysengang gestaltet sich wie folgt: Das fein zerteilte Material wird in einem 400 ccm-Becherglase in möglichst wenig h. HNO_3 (1 : 1) gel., mit wenig w. W. verd. und zum Sieden erhitzt. Zugeben von 32 ccm H_2SO_4 (1 : 1) unter beständigem Umrühren, absitzen lassen und mittels Dekantieren mit w. W. Nd. auswaschen. Filtrat mit NH_3 neutralisieren u. weitere 4 ccm zugeben. Längere Zeit kochen u. Nd. abfiltrieren. Wird benutzt zur Fe-Best.) Filtrat mit HCl eben ansäuern, zugeben von 6 Tropfen Kaliumferrocyanidlsg. (1 : 10) u. durch doppeltes Filter filtrieren. Nd. vom Filter mit wenig NH_3 und w. W. lösen, gut nachwaschen, Filtrat schwach mit HCl ansäuern, in ein 100 ccm-Neßlerglas bringen u. zur Marke auffüllen. In ein zweites Neßlerglas gibt man 10 ccm verdünnter NH_3, 2 Tropfen konz. HCl und 90 ccm Wasser und tropfenweise $CuSO_4$-Lsg. (0,393 : 1 l) bis gleiche Farbtiefe erreicht ist. 1 ccm $CuSO_4$-Lsg. = 0,0001 g Cu = 0,00033 % Cu bei Anwendung von 30 g Ausgangsmaterial. Bei der Unters. von Rotbleierz wird die salpetersaure Lsg. zunächst mit 30—40 ccm 3%ig. H_2O_2 oxydiert, bis zur Lsg. gekocht und dann wie vorher weiter verarbeitet. — Zur Fe-Best. wird der NH_3-Nd. vom Filter mit HCl (1 : 1) gel. u. das Filtrat auf 300 ccm aufgefüllt. 10 ccm werden in einem 100 ccm-Neßlerglase nach Zusatz von 10 ccm Ammoniumsulfocyanidlsg. (1 : 15) zur Marke verd. Zum colorimetrischen Vergleiche werden in einem zweiten Neßlerglase 10 ccm obiger Rhodanlsg. nach dem Zugeben von 3 Tropfen konz. HNO_3 auf 100 ccm verd. und mit einer Ferriammoniumsulfatlsg. (1 ccm = 0,0001 g Fe) auf gleiche Farbtiefe titriert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1035—36. Dezember. [7/5.] 1915. Joplin. Missouri. Lab. der Picher Lead Co.) GRIMME.

A. T. Mertes und **Hermann Fleck**, *Einige neue organische Vanadiumverbindungen. Anilinvanadiumchlorid*, $4C_6H_5NH_2 \cdot VCl_4$. B. durch Einw. von überschüssigem, frisch destilliertem Anilin auf VCl_4 in benzolischer Lsg. Schwarzes Pulver, in trockener Luft haltbar, fast unl. in Wasser. — *Dimethylanilinvanadiumchlorid*, $4C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot VCl_4$. B. durch wechselseitige Einw. der beiden Komponenten in Bzl. Grüner Niederschlag, l. in A., unl. in Ä. — *Phenylhydrazinvanadiumchlorid*, $4C_6H_5NHNH_2 \cdot VCl_4$. Violetter Nd. — *Toluidinvanadiumchlorid*, ~~$4C_6H_5CH_3NH_2$~~. VCl_4. B. durch wechselseitige Einw. beider Komponenten in CCl_4. Schwarzer Nd. — *Ammoniumvanadiumchlorid*, $4NH_3 \cdot VCl_4 + 4H_2O$. B. durch Einleiten von trockenem NH_3 in benzolische VCl_4-Lsg. Unl. in W., zers. sich beim Erhitzen oder Stehen mit W. Gibt mit Mineralsäuren blaugrüne Lsgg. Beim Erhitgen im geschlossenen Rohre wird W. abgespalten, an den kälteren Teilen sublimiert NH_4Cl. Der resultierende schwarze Rückstand enthält 63,05%, ist demnach Vanadiumtetroxyd. — *Methylaminvanadiumchlorid*, $6CH_3NH_2 \cdot VCl_4 + H_2O$. Gelbes Pulver, gebildet durch Einleiten von Methylamingas in eine Lsg. von VCl_4 in Gasolin. — *Diphenylaminvanadiumchlorid*, $3(C_6H_5)_2NH_2 \cdot 2VCl_4$. B. durch Einw. der Komponenten aufeinander in CCl_4, indigoblauer Nd., der beim Trocknen grasgrün wird. — *Benzolvanadiumchlorid*, $C_6H_4 \cdot 2VCl_3$, resp. $C_6H_5 \cdot V_2Cl_5$. Läßt man Vanadiumchlorid in Bzl. stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit ein purpurner Nd. aus, während HCl entweicht. Je nach der Länge der Einw. hat derselbe eine der beiden oben angegebenen Zuss. Haltbar an trockener Luft, beim Erhitzen entstehen braune Dämpfe. L. in W. unter Zischen zu brauner Lsg. — *Anthracenvanadiumchlorid*, $C_{14}H_9 \cdot V_2Cl_5$, resp. $C_{14}H_{10} \cdot 2(C_{14}H_9 \cdot V_2Cl_5)$. Die erste Verb. entsteht unter Austritt von HCl durch wechselseitige Einw. beider Komponenten in CCl_4 in der Kälte. Die zweite Verb. entsteht bei zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß. Schwarze Ndd.

Zur *Best. von Vanadium u. Chlor in organischen Vanadiumchloridverbb.* werden 0,5—1 g der Verb. mit fein gepulvertem, Cl-freiem Kalk 2—5 Stdn. im Ofen erhitzt. Rk.-Prod. in 300 ccm W. unter Zusatz von HNO_3 gel. u. Cl heiß mit $AgNO_3$ fällen. Filtrat mit NH_3 neutralisieren, mit Essigsäure ansäuern und V durch Zusatz von Pb-Acetat als Pb-Vanadat fällen. Nd. abfiltrieren, mit w. W. auswaschen, in w., verd. HNO_3 lösen und nach Zusatz von 10 ccm konz. H_2SO_4 bis zur B. weißer Dämpfe einengen. Abkühlen, mit W. verd., $PbSO_4$ abfiltrieren, Filtrat auf 300 ccm verd. und mit SO_2 sättigen. Überschüssige SO_2 durch Kochen verjagen und h. mit $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ bis zur schwachen Rotfärbung titrieren. Der V-Wert der $KMnO_4$-Lsg. wird gegen Ammoniumvanadat eingestellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1037—38. Dezember. [23/3.] 1915. Golden. Chem. Lab. der Colorado School of Mines.) GRIMME.

G. Bruhns, *Oxalsäure mit Methylorange und mit Jodid-Jodat titrierbar.* Zahlreiche Verss. ergaben, daß sich *Oxalsäure* auch in Ggw. von Alkalien mit Methylorange scharf titrieren läßt, wenn man mindestens die gleichwertige Menge *Chlorcalcium* hinzufügt. Die Fällung mit Chlorcalcium darf erst geschehen, wenn die Oxalsäure nahezu mit Alkali neutralisiert ist, da sonst überschüssige Oxalsäure in erheblicher Menge niedergerissen wird. Es ergab sich eine deutliche Neigung, auch in sehr verd. Lsgg. mit den Erdalkalien saure Salze zu bilden. Auch bei Anwendung der Jodat-Jodidmethode wurden brauchbare Werte bei Ggw. von $CaCl_2$ erhalten. Der Vf. befürwortet die Anwendung der Oxalsäure als Urtitersubstanz. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 23—51. 16/12. 1915. Charlottenburg.) JUNG.

E. Truog, *Methoden zur Bestimmung von Kohlendioxyd und eine neue Form eines Absorptionsturmes für die Titriermethode.* Besprechung der üblichen Methoden

(gravimetrisch, alkalimetrisch u. titrimetrisch mit Barytlauge). Die gravimetrische Methode liefert bei kleinen Mengen CO_2 u. langsamer Absorption gute Resultate, die alkalimetrische (Absorption in Alkalihydroxyd u. Doppeltitration) enthält zahlreiche Fehlerquellen, die Absorption in $Ba(OH)_2$ liefert schnelle und gut übereinstimmende Werte, besonders unter Benutzung des vom Vf. konstruierten Absorptionsturmes, welcher leicht selbst herstellbar ist, u. betreffs dessen auf das Original verwiesen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1045—49. Dez. [22/4.] 1915. Madison. Abteil. f. Bodenkunde d. Vers.-Stat. d. Univ. f. Wisconsin.) GRIMME.

H. Pellet, *Über die Bestimmung des krystallisierbaren Zuckers durch Invertin.* Vf. teilt mit, daß er auf dem Wege sei, ein Verf. auszuarbeiten, durch welches Saccharose mit Hilfe von Hefe in $^1/_2$ bis höchstens 1 Stde. invertiert würde. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 121—22. 15/6. 1915.) DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Bestimmung des reduzierenden Zuckers durch Anwendung der Kupfer-Kaliumlösungen; verschiedene Fehlerquellen.* I. Einfluß des krystallisierbaren Zuckers. Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**. 183; C. **1914**. I. 295. — II. Über den Gewichtsverlust des zum Aufsammeln des Cu_2O bestimmten Asbestes. Frische Asbestfilter verlieren beim Hindurchfiltrieren der h. Gemische von Zuckerlsg. und alkal. Kupferlsg. nach den Beobachtungen von A. DAISH an Gewicht. Es ist daher notwendig, neue Asbestfilter zuvor mit h. Natronlauge zu behandeln. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 123—25. Juni 1915.) DÜSTERBEHN.

Ruoss, *Beiträge zur Fehling-Soxhletschen Zuckerbestimmung.* Der Vf. hat die *Zahlen zur Zuckerbest. nach Fehling-Soxhlet* für andere als 1- u. $^1/_2$%ig. Zuckerlsgg. berechnet; der Zusammenhang der Zahlen läßt sich in einer mathematischen Formel ausdrücken. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. Eine Methode zur Prüfung der gekochten *Zucker-Kupferlsg.* auf *Cuprionen* ohne vorhergehende Filtration beruht darauf, daß das Kupferoxydul mit NaCl-haltiger Essig- oder Weinsäure gel. wird, u. mit KCyS der größte Teil der Cuproionen als weißes Salz gefällt wird, während Cuprisalz bei Ggw. von NaCl in Lsg. bleiben. Auf Zusatz von K_4FeCy_6 fällt zunächst weißes Cuprosalz aus; bei Ggw. von Cuprionen tritt eine Braunfärbung von Cu_2FeCy_6 auf. Bei der jodometrischen Best. des Cu erhält man zu hohe Werte, weil frei gewordenes J von Substanzen der alkalischen Zucker-Kupferlösung verbraucht wird. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 1—23. 16/12. 1915. Stuttgart. [Ludwigsburg].) JUNG.

E. Philippe, *Die Bestimmung des Kaffeins im Tee nach dem Sublimierverfahren.* III. Mitteilung, 3. Teil. (2. vgl. S. 387.) Es wurde durch Vergleichsverss. mit dem KELLERschen Verf. (im Schweizerischen Lebensmittelbuch), dem Verf. von LENDRICH und NOTTBOHM (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 241; C. **1909**. I. 1359) und dem Sublimierverf. des Vfs. festgestellt, daß letzteres zuverlässigere Werte gibt als das KELLERsche Verf., u. zwar ohne Kontrolle durch die N-Best., daß es die gleiche Zuverlässigkeit besitzt wie das außerordentlich genaue Verf. von LENDRICH u. NOTTBOHM, dabei aber schneller auszuführen ist als dieses. In Anbetracht des höheren Kaffeingehaltes von Tee hat Vf. bei Anwendung des letzteren Verf. auf Tee nur 5 g Teepulver verwendet, hat diese aber, wie für Kaffee (20 g) vorgeschrieben ist, mit 10 ccm NH_3 behandelt. Der Zusatz von Paraffin zur Entfernung des Fettes kann bei Tee unterbleiben. Im übrigen ist Vf. genau nach LENDRICH u. NOTTBOHM verfahren. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **7**. 37—42. Lab. d. Schweiz. Ges.-Amts [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

Giacomo Tellera, *Systematische Untersuchungen über die Steigerung des Trockenextraktes der Milch nach dem Abrahmen.* (Kurzes Ref. nach Boll. Chim. Farm. s. C. **1915**. I. 268.) Nachzutragen ist folgendes; Im allgemeinen entspricht der Trockenrückstand einer abgerahmten Milch dem berechneten theoretischen Wert, jedoch schwankt die Zunahme des Trockenextraktes bei den Milchproben des Handels in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von FORMENTI in unregelmäßiger Weise. Ein Zusatz von abgerahmter Milch zu Vollmilch muß natürlich eine Zunahme des Trockenrückstandes der letzteren zur Folge haben, andererseits muß aber ein solcher Trockenrückstand niedriger, als derjenige der zugesetzten entrahmten Milch sein. Wenn also eine Milch des Handels einen Trockenrückstand ergibt, welcher höher als das von FORMENTI gefundene Maximum (10,17) ist, so muß diese Milch eine anormale Zus. besitzen. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 209—12. 15/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

Arthur W. Knapp, *Ein einfaches Verfahren der Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten usw.* Fette, Wachse oder Fettsäuren werden in dünner Schicht auf einen Teil des Hg-Behälters eines Thermometers aufgetragen, krystallinische organische Stoffe, wenn nötig, fein gepulvert u. aufgestäubt. Das so hergerichtete Thermometer wird mittels Korkstopfens in einem Reagensglase befestigt, das als Luftbad dient und selbst in W. oder Glycerin eintaucht. F. ist scharf zu erkennen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 1121—22. 30/11. [4/11.*] 1915.) RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Die Bestimmung des Pektins in Gewürzen.* Da der Methoxylgehalt der Pektine verschiedener Pflanzen, soweit bekannt, nicht sehr schwankt, läßt sich durch Best. des abspaltbaren *Methylalkohols* (vgl. Vf., Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **5**. 225; C. **1914**. II. 942) der Pektingehalt bestimmen. Diese Best. hat Vf. in einer größeren Zahl von Gewürzen u. Gewürzverfälschungsmitteln ausgeführt. Es wird dabei nicht zwischen dem Protopektin u. dem eigentlichen wasserl. Pektin unterschieden, dagegen fallen die Abbauprodd. des Pektins außer Betracht, da schon ihr erstes Glied, die Pektinsäure, methoxylfrei ist. Bei der Best. des Pektins in Gewürzen sind Methylester aus äth. Ölen zu berücksichtigen; sie sind aber in organischen Lösungsmitteln l. und, besonders mit Wasserdämpfen, flüchtig. Störungen der Best. durch Ggw. von Lignin u. Bassorin sind nicht zu erwarten. Die Best. geschieht wie folgt: Man übergießt 1—2 g des Gewürzes in einer kleinen Hülse aus Filtrierpapier mit kleinen Mengen sd. 95%ig. A., bis das Filtrat etwa 40 ccm beträgt; dann zieht man ebenso mit PAe. aus. Nach dem Trocknen gibt man das Gewürz in einen 400 ccm-Kolben, fügt 40 ccm W. zu und destilliert mit senkrechtem Kühler 20 ccm ab. Den Rückstand ersetzt man h. (80—90°) mit 5 ccm 10%ig. NaOH (10 g NaOH + 90 ccm W.), verbindet sofort wieder mit dem Kühler und läßt 5 Minuten stehen. Dann fügt man 2,5 ccm verd. H_2SO_4 (1 Raumteil konz. S. und 4 Raumteile W.) zu und destilliert 16,2 ccm (entsprechend 60% von 27,5 ccm Lsg.) ab. Als Vorlage dient ein Reagensglas, das bei 6, 10 und 16,2 ccm Marken trägt. Das erste Destillat versetzt man mit 5 Tropfen NaOH u. 5 Tropfen 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. und destilliert 10 ccm ab; von diesen wird nochmals ein Destillat von 6 ccm gewonnen, dessen Gewicht auf 2 Dezimalstellen genau festgestellt wird, u. das zur Ausführung der Methylalkoholrk. dient. Dazu braucht man folgende Lsgg.: 1. Alkohol-Schwefelsäure (20 ccm absol. oder 21 ccm 95%ig. A. und 40 ccm konz. H_2SO_4, mit W. auf 200 ccm verd. — 2. 5 g $KMnO_4$ in 100 ccm. — 3. 8 g Oxalsäure in 100 ccm. — 4. Konz. H_2SO_4. — 5. Fuchsinschweflige S. (Lösen von 5 g Fuchsin, 12 g Na-Sulfit u. 100 ccm n. H_2SO_4 zum Liter). — 6. Methylalkohollsg. von 1 g in 100 ccm (Lösen von 12,67 ccm Methylalkohol „KAHLBAUM" im Liter), und eine Lsg. von 0,1 in 100 ccm.

Best. des Methylalkohols. 3 ccm des dritten Destillates versetzt man in einem

40—50 ccm fassenden Reagensglase mit 1 ccm Lsg. 1. und 1 ccm Lsg. 2. und läßt genau 2 Minuten stehen. In gleicher Weise behandelt man 3 Typen, deren erster 0,5 ccm 1%ig. Methylalkohollsg. und 2,5 ccm W. (= 5 mg), zweiter 1 ccm 1‰ig. Lsg. u. 2 ccm W. (= 1 mg), dritter 0,3 ccm 1‰ig. Lsg. u. 2,7 ccm W. (= 0,3 mg) enthält. Nach 2 Minuten fügt man 1 ccm Lsg. 3., dann 1 ccm Lsg. 4. und 5 ccm Lsg. 5. hinzu, mischt und läßt 1 Stde. stehen. Dann vergleicht man zunächst unmittelbar mit den Typen und nimmt die genaue colorimetrische Vergleichung mit dem Typ vor, dessen Farbstärke der zu vergleichenden Lsg. am nächsten steht. Ist es der Typ von 5 mg, so verd. man zuvor mit 100 ccm, bei den beiden anderen mit 25 ccm W. Aus der gefundenen Farbstärke ergibt sich nach beigegebenen Tabellen der Gehalt an Methylalkohol in der verwendeten Flüssigkeitsmenge und daraus in der ursprünglichen Substanz. Der Gehalt an Pektin ist das Zehnfache des Gehaltes an Methylalkohol. Auf die Tabellen, welche die Ergebnisse der Unterss. enthalten, sei verwiesen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **7**. 42—61. Lab. d. Schweiz. Ges.-Amts [Vorstand: F. SCHAFFER].) RÜHLE.

D. B. Dott, *Bemerkung über die Bestimmung von Gerbstoff.* Vf. stellt an Hand der vorliegenden Erfahrungen fest, daß die Hautpulververff., sowohl das Schüttel- wie das alte Filterverf. keine befriedigenden Werte geben, und daß das gegenwärtige sogenannte offizielle Verf. ein ausgesprochen empirisches und unzulängliches Verf. ist und durch ein anderes besseres ersetzt werden sollte. Nach Ansicht des Vfs. wird ein solches nicht auf der Absorptionskraft der Haut, sondern auf chemischen Rkk. begründet sein, z. B. auf der Fällung des Gerbstoffes durch Metalloxyde. Vf. kennt nur die Verwendung einer h. Lsg. von Cu-Acetat, die zu der w. Lsg. des Gerbstoffs gegeben wird. Dann kocht man das Gemisch, sammelt und wäscht den Nd. mit h. W., trocknet, verascht und bestimmt nach Behandlung mit HNO_3 das Gewicht des CuO, der durch Multiplikation mit 1,305 auf Gerbstoff umgerechnet wird. Vf. ist die Ableitung dieses Faktors unbekannt, er hat ihn von MALTSCHEFFSKY übernommen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 1124—25. 30/11. [20/10.*] 1915.) RÜHLE.

A. Hutin, *Einige Eigentümlichkeiten beim Ausziehen von Gummi und Kautschukprodukten mit Aceton.* Vf. hat beobachtet, daß man beim Trocknen des Acetonextraktes von Kautschuk im Trockenofen kein konstantes Gewicht, sondern eine Gewichtszunahme bis zu 20% und mehr über den wahren Wert erhält, gleichgültig, welche Vorsichtsmaßregeln man benutzt. Der Acetonextrakt ist im Vakuum einzutrocknen und liefert dann ein konstantes Gewicht. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 212—13. 15/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

A. Hutin, *Bestimmung des Gesamtschwefels in den Erzeugnissen der Kautschukindustrie.* Das Verf. ist bei vulkanisiertem und nicht vulkanisiertem, bei regeneriertem und künstlichem Kautschuk, Ersatzprodd. und Teergemischen anwendbar, bei den beiden letzteren jedoch mit gewissen Vorsichtsmaßregeln. Ermittelt wird der gesamte S, mit Ausnahme des S der Beschwerungsmittel, welche, wie $BaSO_4$, in rauchender HNO_3 unl. sind. — Die zu analysierende Probe (1—2 g) braucht nicht zerkleinert zu werden, es genügt, sie zu einer Dicke von etwa 1 mm auszuwalzen. Man gibt die Probe in eine Schale, bedeckt diese mit einem Trichter u. läßt vorsichtig 30 ccm rauchende HNO_3 in Mengen von 2—3 ccm zufließen. Man bringt die Schale jetzt auf ein Wasserbad, engt zur Sirupdicke ein und macht die M. durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge (2—4 ccm) alkal. Hierauf rührt man in die dickflüssige M. so viel MgO ein, daß eine zähe Paste entsteht, bringt diese zuerst auf dem Wasserbade, dann im Luftbade bei 140° zur Trockne u. ver-

ascht die organische Substanz, was mit größter Vorsicht zu geschehen hat. Schließlich befeuchtet man die M. mit W., laugt sie auf dem Wasserbade mit W. aus, engt den Auszug auf 100 ccm ein, säuert ihn vorsichtig mit HCl an und fällt in üblicher Weise mit $BaCl_2$. Der wässerige Auszug muß farblos sein; eine Färbung zeigt eine unvollständige Veraschung an. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 214—16. 15/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Frederic A. Anderson, *Einige Bemerkungen zur Enthärtung von Wasser mit Kalk und Soda.* Vf. bespricht zusammenfassend die Unters. von W. zum Zwecke seiner Enthärtung, die Berechnung der Menge der dazu erforderlichen Zusätze an CaO und Na_2CO_3 und die chemische Beaufsichtigung des Enthärtungsvorganges. (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 1180—82. 15/12. [17/11.*] 1915.) RÜHLE.

P. Rohland, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Zuckerfabriken.* In Ergänzung seiner früheren Mitteilung hierüber (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **37**. 471; C. **1913**. II. 721) beschreibt Vf. an Hand von Abbildungen die für das gesamte Reinigungsverf. von ihm angewendete technische Einrichtung. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**. 191—93. Januar.) RÜHLE.

A. Coignard, *Reinigung der technischen Salzsäure.* Von den bisher empfohlenen Methoden zur Reinigung der technischen HCl sind nur die beiden folgenden brauchbar. — Nach BETTENDORF wird in einer Salzsäure von mehr als 16° Bé. das gesamte As durch $SnCl_2$ gefällt. Man läßt 24 Stdn. stehen, überzeugt sich von der Ggw. eines $SnCl_2$-Überschusses mittels $HgCl_2$, filtriert über Asbest und destilliert. Wenn viel H_2SO_4 zugegen ist, setzt man der HCl vor der Dest. 3 bis 4 g NaCl zu. Man unterbricht die Dest., bevor sich der Rückstand zu verdicken beginnt. — Man verdünnt nach DUFLOS die rohe S. auf 17° Bé., setzt, wenn SO_2 zugegen ist, ein Stückchen MnO_2 oder $KClO_3$ zu, legt einige saubere Streifen Kupferblech in die S., läßt letztere mit dem Cu bei etwa 30° 24 Stdn. in Berührung, nimmt die Kupferstreifen heraus, reinigt sie und hängt sie nochmals für 24 Stdn. in die S. hinein. Man dekantiert und destilliert in Ggw. einiger Stückchen Cu, um das vorhandene Fe in der $FeCl_2$-Stufe zu erhalten. — Es ist zu befürchten, daß bei dem ersteren Verf. Spuren von Sb mit übergehen können. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 145—46. 15/7. 1915.) DÜSTERBEHN.

P. Rohland, *Talk als Schmiermittel.* *Talk* ist nicht nur geeignet, eine Streckung der Schmiermittel zu bewirken, sondern läßt sich selbst als *Schmiermittel* verwenden. Zu diesem Zweck muß er so fein wie möglich verteilt werden. Er eignet sich zur Schmierung h. oder schnell betriebener Lager oder solcher Maschinenteile, die mit explosiven und fettlösenden Substanzen in Berührung kommen. Eisenteile werden hierbei nicht oxydiert, denn der Talk spaltet in Berührung mit W. Hydroxylionen ab u. reagiert genügend alkal., um Eisenteile vor dem Rosten zu schützen. Talk eignet sich ferner als Beschwerungmittel für Wagenfette besser als Schwerspat. (Chem. Apparatur **3**. 6. 10/1. Stuttgart.) JUNG.

W. M. Grosvenor und **C. F. Chandler**, *Die Lage der Farbstoffindustrie in den Vereinigten Staaten.* Ersterer weist auf die Wichtigkeit des Bestehens einer Teerfarbenindustrie hin, die im Falle eines Krieges die Möglichkeit der Darst. von Explosivstoffen bietet. CHANDLER gibt einen kurzen Überblick über die Entw. der Teerfarbenindustrie im allgemeinen u. bespricht dann die Darst. von Motoröl

motor spirit), Bzl. und Toluol aus Rohpetroleum oder Petroleumnebenprodd. nach W. A. Hall (Engl. Pat. 24491 aus 1913) durch den sogenannten „Cracking"vorgang (Erhitzen der KW-stoffe auf über 600° und Abscheidung der entstandenen Prodd. durch fraktionierte Kondensation) (vgl. nachf. Reff.). (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 1182—83. 15/12. [22/10.*] 1915.) Rühle.

Edward Ewing Pratt, *Brauchen wir eine chemische Kohlenteerindustrie?* Vf. bespricht zunächst die beherrschende Stellung, die die deutsche Kohlenteerindustrie auf dem Weltmarkte bis zum Ausbruche des Krieges hatte, und die seitdem mit dem Aufhören der Handelsverbindungen mit Deutschland in den Vereinigten Staaten von Nordamerika gemachten Anstrengungen, eine solche Industrie ins Leben zu rufen. Es handelt sich dabei zunächst um die Verarbeitung der verschiedenen Rohstoffe und die Darst. von Zwischenprodd. Vf. erörtert die erheblichen Fortschritte, die hierin in Nordamerika seit Ausbruch des Krieges gemacht worden sind, die Vorteile, die die Entw. einer Kohlenteerindustrie als der Voraussetzung für die B. neuer, davon abhängiger Industrien bietet, u. die Mittel, diese Entw. zu fördern u. nach Friedensschluß vor erneutem ausländischen Wettbewerb zu schützen (vgl. vorsteh. u. nachfolg. Reff.). (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 1183—87. 15/12. [22/10.*] 1915.) Rühle.

J. F. Schoellkopf, *Die Anilinindustrie vom Standpunkte des Fabrikanten aus betrachtet.* Vf. bespricht die Vorbedingungen, die für die Entstehung einer Anilinfarbenindustrie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika erfüllt sein müssen. Sie zerfallen in die reichliche Beschaffung der erforderlichen Chemikalien, einschließlich der sogenannten schweren Chemikalien, wie Schwefel- u. Salpetersäure, der basischen, aus dem Kohlenteer stammenden Rohstoffe in praktisch chemisch-reiner Form. Jene sind bereits in den Vereinigten Staaten erhältlich, diese zum Teil, ihre Zahl nimmt infolge des Krieges zu. Ferner sind erforderlich Zwischenprodd., von denen zurzeit nur wenige in den Vereinigten Staaten hergestellt werden, Zusammenarbeiten zwischen Herstellern und Verbrauchern, das bisher sehr zu wünschen übrig ließ, und gesetzliche Maßnahmen zum Schutz der entstehenden Industrie (vgl. vorsteh. u. nachfolg. Reff.). (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 1187—89. 15/12. [22/10.*] 1915.) Rühle.

Thomas H. Norton, *Die Farbstofflage in den Vereinigten Staaten.* Es werden der Mangel an Farbstoffen, der mit Beginn des Krieges in den Vereinigten Staaten eintrat, und seine Einw. auf die farbstoffverbrauchenden Industrien und die Maßnahmen der Regierung u. der Industrie zur Linderung der Farbstoffnot besprochen. Diese bestehen in der Beschaffung und Verarbeitung der erforderlichen Rohstoffe, der Darst. von Zwischenprodd., der Erweiterung der vorhandenen Anilinfarbenfabriken und der Aufnahme der Fabrikation neuer Farbstoffe, wie des synthetischen Indigos und in einem vermehrten Verbrauche natürlicher Farbstoffe, wie Campecheholz, Gelbholz usw. Ferner wird berührt das zur Milderung der gegenwärtigen Knappheit in Farbstoffen erforderliche Zusammenarbeiten von Herstellern u. Verbrauchern, die künftige Gestaltung der Verhältnisse auf dem Farbstoffmarkte, die nach einem gesetzlichen Schutze der Farbstoffindustrie vor ausländischem Wettbewerbe nach dem Kriege drängt, das Zusammenarbeiten mit der schweizerischen Anilinfarbenindustrie, das sich in Rußland bereits bewährt hat, das sich in gleicher Lage wie die Vereinigten Staaten befindet, und endlich die Notwendigkeit des Zusammenschlusses der einzelnen Zweige der Farbindustrie zu einem Ganzen, die Schaffung eines Amtes zur Unters., Bewertung und Verwertung von Farbstoffen und eine Organisierung der Verbraucher zum Zwecke des Einkaufes der erforderlichen Farb-

stoffe und deren Verteilung an die einzelnen Verbraucher (vgl. vorst. und nachf Reff.). (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 1189—93. 15/12. [22/10.*] 1915.) RÜHLE.

J. Merritt Matthews, *Der gesunde Menschenverstand über die Farbstofffrage* Vf. weist darauf hin, daß die Textilindustriellen mit wenigen Ausnahmen keine Kenntnis der Art der Farbstofffrage der Vereinigten Staaten besitzen und vielfach glaubten, daß die fehlenden deutschen Anilinfarben leicht und schnell in den Vereinigten Staaten würden hergestellt werden können. Vf. bespricht ferner (vgl. die vorst. Reff.) die Schwierigkeit dieser Frage, die hauptsächlich in der wohlfeilen Beschaffung der Zwischenprodd. liegt u. einen gesetzlichen Schutz der entstehenden Industrien erfordert. (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 1193—94. 15/12. [22/10.*] 1915. RÜHLE.

Carleton Ellis und **A. A. Wells**, *Gasolin aus schweren Petroleumölen.* Besprechung der wichtigsten Methoden zur Spaltung von Petroleum-KW-stoffen mittels des „Cracking"-Prozesses und Bericht über Laboratoriumsverss. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem **7**. 1029—33. Dez. [11/10.] 1915. Montclair, N. J.) GRIMME.

H. Hüneke, *Die Sicherung chemischer Arbeitsvorgänge und feuergefährliche Flüssigkeiten gegen Verbrennungs- und Explosionsgefahr.* Es werden die bei der Lagerung von feuergefährlichen Fll. und beim chemischen Arbeiten mit solchen Fll. in modernen Fabrikanlagen angewandten Verff. beschrieben, bei denen der Sauerstoff der Luft durch Zufuhr eines nichtoxydierenden Gases ferngehalten wird (Chem. Apparatur **2**. 281—84. 10/12. 1915.) JUNG.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 290521 vom 7/9. 1913. [1/3. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zu Darstellung fein verteilter Farbstoffe der Reihe des N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazins.* Man kann Farbstoffe der Reihe des *N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazins* in eine äußerst feine, für die Verwendung als Pigment oder Druckfarben geeignete Form überführen, wenn man sie bei Ggw. von W. mit Pyridin, Phenol, Kresol oder ähnlich wirkenden organischen Fll. erwärmt.

Kl. 10b. Nr. 290528 vom 27/6. 1915. [4/3. 1916].

Rudolf Richter, Dresden, *Brikettierverfahren für Kohle, Futtermittel u. dgl. unter Verwendung von Reisstärke als Bindemittel.* Es werden als Brikettiermittel die Abfallprodd. des Reises verwendet, welche neben der Stärke Öl enthalten.

Kl. 12e. Nr. 290146 vom 14/8. 1912. [8/2. 1916].

Erwin Möller, Brackwede i. W., *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung schwebender Teilchen von Gasen mittels hochgespannter Elektrizität*, welche an nichtsprühende, zwischen die Wandungen einer Behandlungskammer eingebaute Zwischenelektroden durch die vorbeibewegten Gase überströmt. Die Gase werden zwischen den aus Sprühelektroden langgestreckter Form und den gegenüber gelagerten Zwischenelektroden plattenförmiger, streifenartiger Form gewählten Elektrodenpaaren durchgeleitet, deren Längsstreckung quer zur, die platte Fläche dagegen in der Strömungsrichtung des zugeleiteten Gases liegt.

Kl. 12i. Nr. 290529 vom 3/5. 1914. [2/3. 1916].

Karl Schaefer, Charlottenburg, *Wasserstoffgaserzeuger mit am Boden angeordnetem Rost*, dadurch gekennzeichnet, daß der Rost eine von den Schachtöffnungen nach der Mitte zu ansteigende Gestaltung besitzt, und unter ihm eine geschlossene Heizkammer liegt. Es wird dadurch vermieden, daß in der Heizperiode das Eisenerz über dem Rost infolge zu starker Erhitzung schmilzt, und daß dadurch den von unten eintretenden Gasen der Weg durch die Erzschachtfüllung größtenteils versperrt wird.

Kl. 12o. Nr. 290426 vom 27/1. 1914. [28/2. 1916].

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von Salzen eines organischen Derivats der schwefligen Säure*, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalibisulfite u. isocyansaure Alkalien aufeinander einwirken läßt. Wie die aus Cyankalium u. Kaliumbisulfit erhältlichen Alkalisalze der Aminomethandisulfosäure sind auch die neuen Verbb. befähigt, mit Metalloxyden unter B. von nicht ionisierten Salzen zu reagieren. Sie sollen als Ausgangsmaterial zur Darst. therapeutischer Verbb. Verwendung finden. Die Verb. CH_2O_4NSK, aus *Kaliumbisulfit* und *Kaliumisocyanat*, ist wahrscheinlich das Kaliumsalz der *aminocarbonylschwefligen S.* und krystallisiert aus W. in glasklaren Prismen. Die wss. Lsg. zers. sich unter CO_2-Entw.; die Zers. wird beschleunigt durch Erhitzen oder Hinzufügen von verd. Mineralsäure.

Kl. 12p. Nr. 290531 vom 23/8. 1914. [4/3. 1916.]

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Diketopyrrolidinderivaten*. Unterwirft man Diketopyrrolidine der nebenstehenden Formel (worin R und R_1 beliebige Radikale und R_2 ein Säureradikal bedeuten), bezw. Halogenverbindungen solcher Diketopyrrolidine bei erhöhter Temp. der Einwirkung von Ammoniak, so erhält man Diketopyrrolidinderivate, die zu therapeutischen Zwecken, insbesondere als Heilmittel gegen Gicht u. Gelenkrheumatismus, Verwendung finden sollen. Die Rk. verläuft in der Weise, daß unter Austritt von W. eine Aminogruppe in die Pyrrolidinverb. eintritt, wahrscheinlich in die 4-Stellung. — Beim Erhitzen von *1,2-Diphenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin* mit alkoh. Ammoniak auf 170—180° entsteht eine *Verb.* $C_{18}H_{16}O_2N_2$, gelbliche Krystalle (aus verd. A.), F. gegen 220°; in A. l., in Ä. unl.; gibt nicht mehr die Eisenchloridfärbung des Ausgangsmaterials und spaltet mit h. Alkali kein Ammoniak ab. — Die durch Bromieren von 1,2-Diphenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin erhältliche Bromverb. bildet weiße Nadeln, F. 189°; gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung; liefert mit wss. Ammoniak die *Verb.* $C_{18}H_{15}BrO_2N_2$, flache, hellrosa gefärbe Nadeln, F. 254—256°; wl. in organ. Lösungsmitteln, spaltet beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak ab. — *1-o-Methoxyphenyl-2-p-tolyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin* (erhalten durch Einw. molekularer Mengen o-Anisidin, p-Toluylaldehyd und Acetylbrenztraubensäureester in Bzl.; F. 217° aus A. oder Bzl. krystallisiert, l. in A. u. Alkalien, die Eisenchloridrk. gebend) liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170 bis 180° die *Verb.* $C_{20}H_{20}O_3N_2$, geschmacklose Krystalle, F. 143—145°. — Das aus Methylamin, Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureester erhältliche *1-Methyl-2-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. 215—216°, gibt mit alkoh. Ammoniak bei 170—180° die *Verb.* $C_{13}H_{13}O_2N_2$, gelbliche Krystalle, F. 260° (unters. Zers.), l. in A. und h. W., unl. in Bzl. und Ä. — Aus *1,2-Diphenyl-4,5-diketopyrrolidin-3-carbonsäureäthylester* erhält man beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak die *Verb.* $C_{19}H_{18}O_3N_2$, farb- und geschmacklose Krystalle, F. 160—162°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., PAe. und Alkali. — *1,2,3-Triphenyl-4,5-diketopyrrolidin* gibt beim Erhitzen mit

Ammoniak die *Verb.* $C_{22}H_{18}ON_2$, farb- und geschmacklose Krystalle, F. 169—171° in W. und PAe. unl., in Ä., Bzl. und A. l.

Kl. 12q. Nr. 290522 vom 29/3. 1914. [1/3. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Estern der Alkamine.* Es werden Mono- oder Diacidylderivate des Urethans mit Alkaminen erhitzt. — *Benzoylurethan*, F. 110° (aus Benzoylisocyanat u. A.) gibt beim Erhitzen mit *Dimethylaminoäthanol* auf 150° *Benzoesäuredimethylaminoäthylester*, dessen Chlorhydrat bei 148° schm. — Das aus p-Nitrobenzoylchlorid, Urethan und Pyridin dargestellte *p-Mononitrobenzoylurethan* bildet gelbe Blättchen, F. 144°, ll. in A. und verd. Alkalien. Bei der Reduktion entsteht *p-Monoaminobenzoylurethan*, F. 150°, ll. in A. und verd. Alkalien, wl. in Ä. oder Bzl. — Das aus p-Nitrobenzoylchlorid und der halbmolekularen Menge Urethan dargestellte *Bisnitrobenzoylurethan* bildet schwach gefärbte, gelbe Nadeln, F. 145° unl. in verd. Alkali, wird beim Erwärmen mit Alkalien unter Ammoniakentw. verseift. Es liefert bei der Reduktion *Bis-p-aminobenzoylurethan*, F. 157°; ll. in A. wl. in Ä. und Bzl., unl. in verd. Alkalien. Beim Erhitzen von p-Aminobenzoylurethan mit *Diäthylaminoäthanol* auf 160° entsteht *p-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthylester*, dessen Monochlorhydrat bei 156° schm. — *Acetylurethan* liefert beim Erhitzen mit Diäthylaminoäthanol den *Essigsäurediäthylaminoäthylester*, farblose Öl, Kp_{18} 78°.

Kl. 12q. Nr. 290523 vom 12/8. 1913. [1/3. 1916].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung von nicht hygroskopischen Salzen des Cholins.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß dihalogensubstituierte Oxybenzoesäuren mit *Cholin* in W. ll., und dennoch nicht hygroskopische Salze liefern. Die Darst. dieser Salze kann durch Absättigung der freien Base mit der betreffenden Dihalogenoxybenzoesäure oder durch Umsetzung von Salzen des Cholins mit Salzen der Dihalogenoxybenzoesäuren geschehen. Die Salze sollen für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden. — Das *dijodsalicylsaure Cholin*, F. 117—118°, ist in W. und A. ll., in Ä. wl. — *Dijod-p-oxybenzoesaures Cholin*, F. 203—204°; in W. und A. ll., in Ä. wl. — *Dichlorsalicylsaure Cholin*, F. 78—80°; in W. und A. sll., in Ä. wl.

Kl. 21h. Nr. 290498 vom 3/12. 1912. [2/3. 1916].

Emil Podszus, Neukölln, *Verfahren zum Schmelzen von Zirkonoxyd, Thoroxyd oder anderen sehr hoch schmelzenden, bei mäßigen Temperaturen noch nicht leitenden Stoffen, die zu den Leitern zweiter Klasse gerechnet werden*, mit Hilfe eines inmitten des zu schmelzenden Stoffes brennenden elektrischen Lichtbogens. Nachdem der Lichtbogen gezündet ist, werden eine oder beide Elektroden von dem geschmolzenen die Enden der stromzuführenden Leiter bedeckenden Leiter zweiter Klasse gebildet, wozu das den Strom leitende geschmolzene Gut — z. B. durch wärmeisolierende Einbettung — auf so hoher Temp. gehalten wird, daß es für den Übergang des Stromes genügend leitfähig bleibt.

Kl. 22a. Nr. 290436 vom 11/7. 1914. [24/2. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 253286; C. **1912**. II. 1854.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen.* Gemäß dem Hauptpatent werden Disazofarbstoffe dadurch erhalten, daß man 5-Amino-4-chlor-2-acidylamino-1-alkoxybenzole mit 1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfosäure oder einem Gemisch beider Säuren vereinigt, weiter diazotiert, mit 1-Oxynaphthalin-3-sulfosäure kuppelt und

verseift. Es wurde gefunden, daß man Prodd., die nach dem Entwickeln eine erhöhte Seifenechtheit und klarere Farbtöne aufweisen, dadurch erhält, daß man als Mittelkomponente 1-Amino-2-alkoxynaphthalin-6-sulfosäuren u. als Endkomponente die 1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure verwendet. Man gelangt so zu Prodd., welche, auf der Faser mit β-Naphthol entwickelt, klare, blaue Töne liefern, die sich vorzüglich weiß ätzen lassen.

Kl. 22a. Nr. 290562 vom 20/6. 1914. [4/3. 1916].

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxydisazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man die durch Kupplung von sulfierten o-Diazophenolen, Diazonaphtholen oder deren Derivaten mit m-Aminophenolen in stark alkal. Lsg. erhaltenen Monoazofarbstoffe weiter diazotiert und die entstandenen Diazoazoverbb. mit den üblichen Azokomponenten kombiniert.

Kl. 22b. Nr. 290508 vom 12/6. 1915. [1/3. 1916].

(Die Priorität der Anm. in der Schweiz vom 26/11. 1914. ist beansprucht.)

J. R. Geigy A.-G., Basel, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Phthaleinreihe.* Es wurde gefunden, daß man zu Farbstoffen der Phthaleinreihe gelangt, wenn man 1 Mol. *α-Oxynaphthoyl-o-benzoesäure* mit je 1 Mol. Resorcin, Pyrogallol, Oxyhydrochinon oder solchen Derivaten dieser Körper, welche eine unbesetzte p-Stellung zu einem Hydroxyl der Resorcinstellung enthalten, mittels konz. Schwefelsäure oder Chlorzink kondensiert. Die mit Pyrogallol, Oxyhydrochinon oder ihren Derivaten entstehenden Farbstoffe sind technisch wertvolle Beizenfarbstoffe. — *Sulfooxynaphthoyl-o-benzoesäure* wird durch längeres Stehenlassen von *α-Oxynaphthoyl-o-benzoesäure* mit Monohydrat bei gewöhnlicher Temp. bis zur Wasserlöslichkeit erhalten; das aus wss. Lsg. mit Kochsalz ausgesalzene Natriumsalz bildet schwach orange gefärbte Blättchen; die freie S. wird aus wss. konz. Lsg. mit Schwefelsäure in farblosen, mikroskopischen Prismen gefällt. — *Bromoxynaphthoyl-o-benzoesäure*, F. 229°, wird beim Behandeln gleicher Moleküle S. und Brom in 90%ig. Essigsäure als citronengelbe, feine Krystallmasse erhalten; ist unl. in W., ll. in A. und in Eisessig.

Kl. 22g. Nr. 290489 vom 4/7. 1913. [28/2. 1916].

(Die Priorität der österreich. Anmeldung vom 13/7. 1912 ist beansprucht.)

Albert S. Flexer, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines zur Imprägnierung von Mörtelmaterialien und Kunststein geeigneten Produktes.* Es wird Leuchtpetroleum bei Ggw. von Teer der Einw. von konz. Salpetersäure bei niederer Temp. ausgesetzt.

Kl. 26d. Nr. 290509 vom 3/9. 1912. [4/3. 1916].

Ludwig Bergfeld, Durlach, *Verfahren zur Reinigung von rohen Leucht- und Heizgasen von Schwefelwasserstoff und Ammoniak und Gewinnung dieser Verunreinigungen in Form von Schwefel und Ammoniumsulfat*, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung durch Waschen mit saurer Ammoniumsulfitlsg. erfolgt, und die hierbei ins Gas eintretende schweflige S. demselben durch eine zweite Waschung mit einer Sulfitlauge entzogen wird, die durch kurzes vorheriges Durchleiten durch das Gas an einer Stelle vor der Hauptreinigung schwach alkal. Rk. erhält, und deren Zuflußgeschwindigkeit durch einen automatischen Neutralhalter genau so reguliert wird, daß das Gas nach der letzten Waschung weder saure, noch alkal. Bestandteile enthält. Die Gewinnung der Prodd. aus der durch den Prozeß angereicherten Lauge erfolgt durch Erhitzen.

Kl. 57b. **Nr. 290537** vom 31/5. 1914. [4/3. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 289629; C. **1916**. I. 319.)
(Die Priorität der Anmeldung in Dänemark vom 2/6. 1913 ist beansprucht.)

Jens Herman Christensen, Sölleröd, Holte, Dänemark, *Verfahren zur Herstellung von Bildern auf photographischem Wege*, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Anzahl Träger, welche abweichende Farbstoffe enthalten u. mit einer durch Belichtung und Entw. für Lsgg. durchlässig werdenden Emulsion überzogen sind, hintereinander mit einem und demselben den Farbstoff aufsaugenden Häutchen in Berührung bringt.

Bibliographie.

Engler, C., und **Höfer, H. v.**, Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Herausgegeben unter Mitwirkung von **S. Aisinmann, M. u. E. Albrecht, D. Holde** u. a. (5 Bände.) Band IV: Prüfung und Verwendung des Erdöls, des Erdgases und der Erdölprodukte, redigiert von **C. Engler**. Leipzig 1916. gr. 8. XVI u. 777 SS. mit 368 Figuren. Mark 36.

Band I—III. 1909—13. 872, 787 u. 1219 SS. mit z. T. color. Tafeln und Figuren. Mark 152.

Griesbach, H., Physikalisch-chemische Propädeutik. Unter besonderer Berücksichtigung der medizinischen Wissenschaften und der historischen u. biographischen Angaben. 2. Hälfte. Lieferung 4 (der Schall als besondere Form der mechanischen Energie; Register). Leipzig 1915. gr. 8. SS. I—XXXVII u. 353—1881 (v. Band II) mit 303 Figuren. Mark 80.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1900—15. 1052 u. 1918 SS. mit 605 Figuren. Mark 110,60.

Hüttig, V., Heizungs- und Lüftungsanlagen in Fabriken, mit besonderer Berücksichtigung der Abwärmeverwertung bei Wärmekraftmaschinen. Leipzig 1915. gr. 8. VII u. 398 SS. mit 10 Tafeln u. 157 Figuren. Mark 19.

Ibbotson, F., and **Aitchison, L.**, The Analysis of non-ferrous Alloys. New York 1915. 8. VII and 230 pg. with figures. cloth. Mark 11.

Kissling, R., Chemische Technologie des Erdöls u. der ihm nahestehenden Naturerzeugnisse: Erdgas, Erdwachs und Erdpech (Asphalt). Braunschweig 1915. (Aus Englers Neuem Handbuch der chemischen Technologie.) gr. 8. XXII und 805 SS. mit 4 Tafeln u. 277 Figuren. Mark 28.

Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von **W. Herz**. Band 22. Heft 11. Stuttgart 1915. gr. 8. SS. 405—456. Mark 1,50.

Inhalt: **Hägglund, E.**, Hydrolyse der Cellulose und des Holzes.

Subskriptionspreis für den vollständigen Band (12 Hefte) Mark 15.

Die **Wissenschaft**. Sammlung von Einzeldarstellungen aus den Gebieten der Naturwissenschaft und der Technik.

Bd. 59: **Jänecke, E.**, Entstehung der Deutschen Kaliumsalzlager. Braunschweig 1915. 120 SS. mit 24 Fig. Mark 4.

Schluß der Redaktion: den 6. März 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. **Nr. 13.** **29. März.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

The Svedberg, *Eine Methode zur Ermittlung der geometrischen Dissymmetrie der Moleküle.* Die bisher bekannten Methoden zur Erforschung der Symmetrieeigenschaften der Moleküle sagen nichts Bestimmtes über ihre geometrischen Eigenschaften aus. Aus den vom Vf. früher ausgeführten Diffusionsbestst. (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **76**. 145; C. **1911**. I. 397) lassen sich nur indirekte Schlüsse auf die Form der Moleküle ziehen. Wäre es möglich, die in einer Fl. oder in einem Gas gel. Moleküle zu orientieren, so würde in vielen Fällen eine direkte Ermittlung des elektrischen Dissymmetriegrades der Moleküle ausführbar sein, und zwar durch Best. des Diffusionskoeffizienten oder des elektrischen Leitvermögens und der Überführungszahl der gel. Substanz in zwei gegeneinander senkrechten Richtungen. Durch Verwendung von fl. Krystallen als Lösungsmittel ist dem Vf. die Verwirklichung dieses Gedankens gelungen; die Unters. ist bisher nur in bezug auf die elektrische Leitfähigkeit durchgeführt worden. Ist $\varkappa$ die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Lsg. in natürlichem Zustande, in reziprokem Ohm-cm, $\varkappa_\alpha$ dieselbe Konstante in einem Magnetfeld, dessen Kraftlinien mit der Stromrichtung in der Zelle den Winkel α bilden, $\varkappa_0$ dieselbe Konstante im longitudinalen Magnetfeld und $\varkappa_{90}$ dieselbe Konstante im transversalen Magnetfeld, so wird die Leitfähigkeit in einer Richtung, welche mit den magnetischen Kraftlinien den Winkel α bildet, annähernd durch die Formel:

$$\varkappa_\alpha/\varkappa_{90} = \varkappa_0/\varkappa_{90} \sqrt{\frac{1}{1 + [(\varkappa_0/\varkappa_{90})^2 - 1] \sin^2 \alpha}}$$

dargestellt. Mit steigender magnetischer Feldstärke nehmen die $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Werte zunächst rasch, dann langsam zu, um schließlich fast konstant zu werden. Die Kurven (z. B. für α-Dinitronaphtholcalcium in p-Azoxyphenetol bei 153 u. 159,5°, Chlorwasserstoffsäure in p-Azoxyphenetol bei 145, 157 u. 125,6°) verlaufen analog und ähneln den Magnetisierungskurven für ferromagnetische Körper. Bezieht man die bei hinreichend hohen magnetischen Feldstärken erhaltenen $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Werte eines Elektrolyts auf HCl, so ist die so definierte Zahl unabhängig sowohl von der Temp. und der magnetischen Feldstärke als auch von der Natur des Lösungsmittels; sie stellt also eine für den betreffenden Elektrolyten charakteristische Naturkonstante dar. Die gefundenen Werte der Leitfähigkeitsanisotropie können als Maß des gegen die Bewegung der Ionen seitens des Lösungsmittels ausgeübten Reibungswiderstandes angesehen werden. Da die bei hohen magnetischen Feldstärken gemessenen $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Werte als das Prod. zweier Faktoren aufgefaßt werden können, von denen der eine nur von der Natur des Lösungsmittels, der andere nur von der Natur des Elektrolyts abhängig ist, so bewegen sich dissymmetrische Ionen innerhalb eines fl. Krystalls in orientiertem Zustande. Der auf HCl als Einheit bezogene $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Wert eines Elektrolyts repräsentiert die geometrische Dissymmetrie seiner Ionen. Für genaue Best. der Dissymmetriezahlen wurden zahlreiche Mes-

sungen an anorganischen und organischen Elektrolyten (in p-Azoxyphenetol) ausgeführt. Unter den anorganischen Elektrolyten ergaben nur *HCl*, *HBr*, *HJ* und HNO_3 genaue Werte. Von organischen Elektrolyten wurden untersucht: *α-Dinitronaphthollithium*, *β-Naphthol-2,3-oxynaphtholsäure*, *Hydrochinon*, *Pyrocatechin*, *Pyrogallol*, *m-Nitrophenol*, *Pikrinsäure*, *Trinitroresorcin*. Die 3 Naphthalinderivate und die 6 Benzolderivate zeigen untereinander fast identische Dissymmetriezahlen. Da sie fast alle gleiche Kationen (H) haben, so folgt daraus, daß die Anionen der Naphthalingruppe einesteils und die Anionen der Benzolgruppe andererseits den gleichen Grad von geometrischer Dissymmetrie besitzen; die Dissymmetrie der Naphthalinderivate ist bedeutend größer als die der Benzolderivate. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **12**. 129—46. 3/6. [19/4.] 1915. Upsala. Chem. Lab.) Bugge.

W. Schottky, *Bericht über thermische Elektronenemission.* Unterss. aus den Jahren 1905—1914, mit ausführlichen Literaturangaben. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **12**. 147—205. 3/6. [8/2.] 1915.) Bugge.

Rudolf H. Weber, *Magnetische Eigenschaften der Salze und anderer Verbindungen der Eisengruppe.* Zusammenfassender Bericht über Meßmethoden und Ergebnisse auf diesem Gebiet, über den Zusammenhang zwischen Magnetisierbarkeit und chemischer Struktur, Temperatur und Feldstärke und über die Theorie der Magnetonen von Weiss. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **12**. 74—113. 27/4. [6/3.] 1915.) Bugge.

Erik Liebreich, *Bericht über neuere Fortschritte in der Untersuchung der langwelligen ultraroten Strahlen.* Zusammenfassendes Referat mit Literaturzusammenstellung. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **12**. 205—30. 3/6. [24/2.] 1915. Bugge.

Gustave Michaud und **J. Fidel Tristan**, *Bemerkung über ein Absorptionsfilter für Infrarot von 8000 A.-E. ab.* Das Woodsche Absorptionsfilter (Kobaltglas u. Lsg. von Kaliumbichromat oder Gelatinefilm mit Methylorange) ist für die Photographie in ultrarotem Licht nur verwendbar, wenn man nicht über den Spektralbereich 7000—9500 A.-E. hinausgehen will; von 8300 A.-E. ab nimmt seine Durchlässigkeit stark ab. Verss. der Vff. mit Lsgg. von Jod in CS_2, mit dünnen Ebonitfilms, mit dünnen Platten von geschmolzenem Schwefelantimon usw. blieben erfolglos. Dagegen bewährte sich eine Kombination folgender Farbstofflsgg., die sich in hintereinander stehenden Trögen von je 3 mm Durchmesser befinden: Chrysoidin (1%ige wss. Lsg.), Methylgrün (2%ige wss. Lsg.), Naphtholgrün (wss. Lsg., 1—2‰ig). Je nach der Konzentration der Naphtholgrünlsg. muß die Expositionsdauer mit einem Koeffizienten von 600—10000 multipliziert werden. Die Strahlungen zwischen 8000 und 10500 A.-E. zeichnen sich dadurch aus, daß sie äußerst leicht, ohne merkliche Diffusion, die Atmosphäre passieren, ferner dadurch, daß sie von der Vegetation stark reflektiert werden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **41**. 53—58. 15/1. Costa Rica.) Bugge.

C. G. Bedreag, *Der radioelektrische Effekt.* (Vgl. Ann. scient. Univ. Jassy 8 243; C. **1915**. II. 64.) Die Unterss. des Vfs. erbringen für die homogene *X-Strahlung* den Beweis für die Gültigkeit der Beziehung von Sommerfeld u. Einstein $^1/_2 m v^2 = k \nu$ ($k = 8{,}2 \times 10^{-27}$). (Ann. scient. Univ. Jassy **9**. 329—36. 15/1. 1915. Jassy. Univ. Elektrotechn. Inst.) Bugge.

Anorganische Chemie.

Maurice Pellaton, *Physikalische Konstanten des Chlors.* Die kritische Temp. des Cl_2 wird nach der optischen Methode bestimmt: $t_c = 144{,}0°$. Die Dampfspannungen des fl. Cl_2 werden von $-80°$ bis zur kritischen Temp. gemessen, und zwar zwischen -80 und $0°$ mit einem Luftmanometer, bei dem der Meniscus vom Chlorgas durch einen Index von Schwefelsäure getrennt ist, von 0—144° nach einer besonderen Methode. Erhalten wurde: $p_c = 76{,}1$ Atm. Die D.D. des fl. Cl_2 und seines gesättigten Dampfes werden nach der Methode von SYDNEY YOUNG mittels zweier Röhren bestimmt. Der bei der kritischen Temp. gefundene Wert betrug $\triangle = 0{,}573$. Aus den experimentellen Ergebnissen lassen sich die latenten Verdampfungswärmen des fl. Cl_2 von 0—144° berechnen. Diese Messungen liefern wohl den Beweis dafür, daß das gasförmige Cl_2 sich wie ein n. Gas verhält. Ferner werden die Dissoziationsspannungen von AuCl von 140—260° gemessen. (Journ. de Chim. physique [4] **13**. 426—64. 31/12. [1/11.] 1915. Neuchâtel. Lab. de physique de l'Université.) BYK.

G. A. Burrell und **I. W. Robertson**, *Die Dampfdrucke von Schwefeldioxyd und Stickstoffoxydul bei Temperaturen unter ihren normalen Kochpunkten.* Für *Schwefeldioxyd* variieren die Dampfdrucke von 760 mm bei —11,0° bis 0,5 mm bei —94,4°; für *Stickstoffoxydul* von 760 mm bei —88,7° bei 1 mm bei —144,1°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2691—94. Dezember. [29/9.] 1915. Pittsburgh. U. S. Bureau of Mines. Lab. for Gas Research.) STEINHORST.

Fritz Sommer und **Heinrich Pincas**, *Der Reaktionsmechanismus der Azoimidsynthese aus Hydrazin und salpetriger Säure.* Die Rk. zwischen *Hydrazin* u. HNO_2 ist viel einfacher, als man nach den Literaturangaben annehmen sollte. In neutraler Lsg. findet nach Unterss. von SOMMER (Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 119; C. **1913**. II. 1647) B. von NH_3 nicht statt; die Umsetzungsprodd. sind NH_3, N_2O und W., in sek. Rk. bildet sich N. Die B. von *Azoimid* findet erst statt, wenn eine bestimmte H-Ionenkonzentration erreicht ist. Es ist früher darauf hingewiesen worden, daß der Zerfall zu NH_3, N_2O, H_2O wahrscheinlich auf eine Zers. des undissoziierten Hydrazinnitrits zurückzuführen sei. Diese Rk. müßte demnach mit steigender H-Ionenkonzentration gesetzmäßig abnehmen. Aus Verss. über die Zers. des Hydrazinnitrits in HCl, HNO_3 und Essigsäure geht folgendes hervor: Im Gegensatz zur Zers. des Hydrazinmono-, bezw. -bisnitrits in wss. Lsgg., bei der Hydrazin und HNO_2 in äquivalenten Mengen verschwinden, ist nach der Zers. in SS. stets noch ein Überschuß von N_2H_4 vorhanden. HNO_2 konnte nach dem Zerfall nicht mehr nachgewiesen werden. Die Mengen des noch vorhandenen Hydrazins wichen bei den 3 Säurearten erheblich voneinander ab. Ähnlich verhielt es sich mit den Mengen des gebildeten NH_3. So war z. B. bei 3,5-n. HNO_3, bezw. Essigsäure das Verhältnis des erhaltenen NH_3 ungefähr 1 : 10. Dadurch wird die Annahme bestätigt, daß der Zerfall des Hydrazinnitrits in NH_3, N_2O und W. auf der Zers. des undissoziierten Mol. beruht. Die Hydrazinnitritzers. in Richtung NH_3-N_2O-H_2O nimmt mit zunehmender H-Ionenkonzentration ab, und zwar bei starken SS. derart, daß der Umsatz in dieser Richtung nur noch wenige % beträgt. Die Tatsache, daß Hydrazin und HNO_2 nicht in äquivalenten Mengen verschwinden, ist auf die Bildung von *Azoimid* (vgl. SOMMER, PINCAS, S. 118) zurückzuführen. Im Vordergrunde des Interesses stand nun folgende Frage: Kann die THIELEsche Rk.:

$$(N_3H + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O)$$

in bezug auf Geschwindigkeit in Wettbewerb treten mit einer parallel zu ihr sich vollziehenden Umsetzung zwischen Hydrazin und HNO_2:

$$(N_2H_4 + HNO_2 = N_3H + H_2O)$$

und demgemäß bei der CURTIUSschen Azoimidsynthese eine Rolle spielen? (vgl. THIELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2808; C. **1908**. II. 1259). Zur Beantwortung der Frage wurden Verss. mit Hydrazinsulfat, $NaNO_2$ und Na-Azid in HCl, HNO_3 und Essigsäure ausgeführt. Die aus den Verss. folgende „Verteilung" der HNO_2 zwischen N_2H_4 und N_3H läßt den Schluß zu, daß die Rk. zwischen HNO_2 und N_3H schneller verläuft, als die zwischen HNO_2 und N_2H_4. Aus den erhaltenen Zahlen könnte man allerdings annehmen, daß in den stark dissoziierten SS. weniger Azoimid verschwindet als N_2H_4. In Essigsäure zeigt sich dagegen von vorherein deutlich das Überwiegen der THIELschen Rk. Diese Ergebnisse bedürfen jedoch einer Korrektur, da in saurer Lsg. N_2H_4 und HNO_2 schon allein N_3H bilden. Es ist also zu berücksichtigen, daß neben dem zugesetzten N_3H letzteres noch während der Rk. entsteht. In starken SS. erfolgt die N_3H-Bildung zu ca. 95%. Die Zahlen in HCl und HNO_3 (s. im Original) verschieben sich infolgedessen erheblich zugunsten der Rk. $N_3H + HNO_2$.

Bei der Zers. des Hydrazinnitris in wss. sauren Lsgg. hat man also zwischen folgenden Rkk. zu unterscheiden:

I. $N_2H_4 + HNO_2 = NH_3 + N_2O + H_2O$. II. $N_2H_4 + HNO_2 = N_3H + 2H_2O$

III. $HNO_2 + N_3H = N_2 + N_2O + H_2O$.

I. und II. sind primäre, III. ist eine sek. Rk. Mit diesen 3 Rkk. konnte die Umsetzung zwischen N_2H_4 und HNO_2 völlig geklärt werden. Dies wurde auf Grund von in H_2SO_4 und in H_3PO_4 ausgeführten Verss. erkannt, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind. Für die praktische Durchführung der CURTIUSschen Azoimidsynthese ist nach den Verss. die Tatsache von Bedeutung, daß, während die $NH_3 + N_2O + H_2O$-Rk. sich bei der Zers. in 16,5%ig. und 40,9%ig. H_3PO_4 nur um wenige % ändert, die Ausbeuten an N_3H beträchtliche Unterschiede aufweisen (23,5 u. 6,7%). Mit starker Konz. der S. wächst also die Geschwindigkeit der Rk. zwischen HNO_2 und N_3H. Vor allem aber führten die Verss. zu dem Ergebnis, daß die Rk. zwischen N_2H_4 und HNO_2 in starker H-Ionenkonzentration in bezug auf umgesetztes N_2H_4 fast quantitativ in Richtung des N_3H verläuft, daß aber diese Rk. die zu erwartenden Ausbeuten nicht geben kann, da die sekundär verlaufende Einw. von HNO_2 auf N_3H die Ausbeute durch Zerstörung des N_3H stark beeinträchtigt. Vff. versuchten, durch Auswahl günstiger Versuchsbedingungen eine Verbesserung der Azoimidausbeute herbeizuführen. Zunächst mußte in stark dissoziierten SS. gearbeitet werden, da ja die Zers. in Essigsäure die Rk. in der Richtung NH_3-N_2O-H_2O ablenkte. Da diese Zers. vom undissoziierten Hydrazinnitrit herrührt, mußte eine allzuhohe Konz. des N_2H_4 vermieden werden. Umgekehrt mußte aus Gründen der Massenwrkg. ein Überschuß an N_2H_4 günstig wirken. Die Verss. wurden in 16,5%ig. H_3PO_4 ausgeführt (vgl. Tabellen im Original); sie ergaben folgendes: Trotz eines zehnfachen N_2H_4-Überschusses wurde keine wesentliche Erhöhung der Azoimidausbeute erzielt. Dies war die Folge einer zu hohen Konzentration der reagierenden Stoffe. Durch weitere Verd. mit 16,5%ig. H_3PO_4, Erhöhung der Hydrazinsalzmenge usw. konnte die Azoimidausbeute auf 58,5% gebracht werden. — Die beiden Vorgänge der Hydrazinnitritzers., die Rk. in Richtung NH_3-N_2O-H_2O und die in Richtung N_3H-H_2O sind wahrscheinlich wie folgt zu formulieren. Der erstere Zerfall ist in Analogie mit der NH_4NO_3-Zers. auf die Zers. des undissoziierten Mol. $N_2H_5NO_2$ zurückzuführen. Hierbei wird wohl intermediär ein Nitroxylhydrazin, $NH_2 \cdot N : N \cdot OH$, gebildet. Ein Nitroxylhydrazin wird sich

voraussichtlich nicht zum Azoimid umlagern können. Soll die Rk. zwischen HNO_2 und N_2H_4 zum N_3H führen, so wird sie vielmehr über ein Nitrosoderivat verlaufen. Bei dem Nitrosohydrazin wird man es mit einem Gleichgewicht:

$$HN(NO)(NH_2) \rightleftharpoons H_2N \cdot N : N \cdot OH$$

zu tun haben, welches sich unter geeigneten Bedingungen, z. B. in Ggw. starker SS. oder auch starkem Alkali, nach links, also zugunsten der B. von N_3H verschiebt. Mit der Auffassung, daß die Azoimidbildung über ein Nitrosoderivat verläuft, geht die Annahme der *ringförmigen Struktur der Stickstoffwasserstoffsäure* Hand in Hand (vgl. dazu THIELE, l. c.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 259—77. 12/2. 1916. [20/12. 1915.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) SCHÖNFELD.

Gerlach, *Über die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Superphosphate und die Verwendung der gewonnenen Ammoniakphosphate.* Bei Einw. von gasförmigem NH_3 auf Superphosphat findet unter Wärmeentw. Absorption des NH_3 statt:

$$CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O + 4NH_3 = 2(NH_4)_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2O.$$

Wahrscheinlich treten als Zwischenprodd. Doppelsalze auf, so daß obige Umsetzung erst nach Lösen in W. beendet ist. Behandelt man das Superphosphat in einer langsam rotierenden Trommel mit NH_3, so wird letzteres in kurzer Zeit gebunden; es bleibt eine trockne M. zurück, welche sich leicht feinmahlen läßt. Ein solches Prod. hatte folgende Zus.: 3,42% H_2O, 33,71% $(NH_4)_2SO_4$, 2,74% $Ca_2H_2(PO_4)_2$, 30,1% $Ca_3(PO_4)_2$, 22,55% Gips, 2,96% Fe- und Al-Phosphat, 4,26% Unl. Der größte Teil der Phosphorsäure ist also durch die Einw. von NH_3 wl. oder unl. in W. geworden. Verd. Citronensäurelsgg. nehmen sie jedoch leicht auf. Gegen mit CO_2 gesättigtes W. verhalten sich die Phosphate des Gemisches ähnlich, wie die durch Einw. von $CaCO_3$ auf Superphosphat im Boden entstandenen Phosphate. NH_3-Verluste treten beim Lagern nicht auf. Mit diesen Ammoniakphosphaten und mit Ammoniaksuperphosphaten wurden vergleichende *Düngungs*verss. angestellt. Die Wrkg. des N im NH_3-Phosphat bleibt hinter derjenigen des NH_3-Superphosphats nicht zurück. Zur Darst. der Ammoniaksuperphosphate sind große Mengen H_2SO_4 erforderlich. Durch die Einw. von NH_3 auf Superphosphate kann man eines H_2SO_4-Quantum sparen. Auch brauchen die Ammoniakphosphate nicht getrocknet zu werden im Gegensatz zu den Superphosphaten, die vor der Darst. der Ammoniaksuperphosphate getrocknet werden müssen. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 13—14. 11/1. 18—20. 18/1. Bromberg.) SCHÖNFELD.

W. Pukall, *Wasserglas und Alkalisilicate.* Vf. untersuchte die Einw. geringer Mengen gespannten Wasserdampfes auf *Alkalisilicatschmelzen.* Da die Beschaffung der Vorrichtungen, welche MOREY und NIGGLI für ihre hydrothermalen Verss. (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1086; C. **1913**. II. 1367) zur Verfügung stehen, ausgeschlossen war, so konnten nur die Tempp. und Drucke in Betracht kommen, welche im Einschmelzrohr aus Glas erreichbar sind. Zur Unters. gelangten einfache Schmelzen aus Alkalibicarbonaten und Hohenbockaer Quarzsand. Die Gemische wurden in einer Pt-Schale in einer Glasverschlußmuffel bei ca. 1050° zu Gläsern verschmolzen. In Frage kamen die Mischungen: 1. $SiO_2 \cdot K_2O$, 2. $2SiO_2 \cdot K_2O$, 3. $3SiO_2 \cdot K_2O$, 4. $4SiO_2 \cdot K_2O$, 5. $5SiO_2 \cdot K_2O$, 6. $6SiO_2 \cdot K_2O$, 7. $SiO_2 \cdot Na_2O$, 8. $2SiO_2 \cdot Na_2O$, 9. $3SiO_2 \cdot Na_2O$, 10. $4SiO_2 \cdot Na_2O$, 11. $5SiO_2 \cdot Na_2O$, 12. $6SiO_2 \cdot Na_2O$. Die Strengflüssigkeit nahm mit steigendem SiO_2-Gehalt zu. Bei Schmelze 6. und 7. zeigten sich nur einige trübe Anteile, während Schmelze 12. nur schwach getrübt war. Die Gläser wurden gepulvert und nochmals eingeschmolzen, die leicht

fl. bei derselben Temp., die übrigen bei ca. 1270° (Segerkegel 7). 6. war jetzt klar, 12. bildete eine weiße, harte, zuckerartige M. Beim Pulvern nahm Schmelze 1. sehr stark W. aus der Luft auf; bei 2. war die Erscheinung nicht mehr so ausgeprägt. Das Wasseranziehungsvermögen ist bis zu $5SiO_2 \cdot K_2O$ zu verfolgen. In der Na-Reihe verliert es sich bereits bei Schmelze 8. Das W. zeigt nach Einw. auf die Pulver stark alkal. Rk. Schmelzen 1. und 2. sind ll. in W., etwas schwerer l. sind 7. und 8.; glatt l. in k. W. sind noch 3., 4. und 5. Aus der Lsg. von 3. scheiden sich mit der Zeit Flocken ab, die Lsg. 4. bleibt klar. Beim Lösen von 9. bleibt ein geringer Rückstand, der sich bei 10.—12. beträchtlich vermehrt. Erwärmen bringt keine Änderung hervor. Die Lösungsverhältnisse der Schmelzen wurden in folgender Weise aufgeklärt: In ein einerseits geschlossenes Rohr aus PUKALLscher Filtermasse (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1159) brachte man 7—12 g der Glaspulver 3.—6. und 9.—12. Nach Verschluß durch einen mit Steigrohr versehenen Kork wurde das Röhrchen in ein Glasgefäß mit dest. W, eingehängt. Nach bestimmten Zeiten wurde der Inhalt des Glaszylinders analysiert (vgl. Tabelle im Original). Die K- und Na-Silicatschmelzen zeigen eine nahezu gleiche Löslichkeit in W., wenn auch die beiden alkalireichen Glieder beim K eine etwas größere Löslichkeit zeigen, als beim Na. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem SiO_2-Gehalt stufenweise ab. Die Schmelzen werden nicht ihrer Zus. entsprechend gel., sondern zerfallen in Verbb. mit niedrigerem SiO_2-Gehalt. Unter diesen sind anzunehmen: $4SiO_2 \cdot K_2O aq.$, stärker ausgeprägt $3SiO_2 \cdot K_2O aq.$, ferner $2SiO_2 \cdot K_2O aq.$, $SiO_2 \cdot K_2O aq.$ und $0{,}5SiO_2 \cdot K_2O aq.$, bezw. $SiO_2 \cdot 2K_2O aq.$ Ähnlich sind die Verhältnisse in der Na-Reihe; das Glied $4SiO_2 \cdot Na_2O$aq scheint aber ganz zu fehlen, $3SiO_2 \cdot Na_2O aq.$ tritt nur vorübergehend auf, herrschend ist $2SiO_2 \cdot Na_2O aq.$; außerdem treten noch $SiO_2 \cdot Na_2O aq.$ und ganz untergeordnet $SiO_2 \cdot 2Na_2O aq.$ auf. — Die Verbb. können, da sie die poröse Zellwand so leicht durchgegangen, als Krystalloide betrachtet werden. Am merkwürdigsten war die Erscheinung, daß in den meisten Fällen der SiO_2-Gehalt der durchtretenden Verbb. bei fortschreitender Auslaugung zunächst ansteigt, um sich dann zugunsten des Alkalis so stark zu vermindern, daß er unter das Verhältnis 1 : 1 sinkt. Die in dem porösen Röhrchen verbleibenden Rückstände zeigen keine Veränderung, obwohl die SiO_2 stark angereichert war.

Da die Schmelzen sich gegenüber viel oder wenig W. verschieden zu verhalten scheinen, so wurde ihr Verhalten gegenüber einer sehr geringen Wassermenge untersucht. Da eine eingreifende Wrkg. bei gewöhnlicher Temp. nicht zu erwarten war, so wurden die Schmelzen im Einschlußrohr behandelt, und zwar die alkalireicheren bei 180°, die alkaliärmeren bei 210°. — 4 g der *Schmelze* $SiO_2 \cdot K_2O$ wurden mit 0,55 ccm W. bei 180—195° während 6,5 Stdn. im Druckröhrchen erhitzt. Der Rohrinhalt bildete eine stahlblaugraue, krystallinische M., die an der Luft zerfließt; u. Mk. zeigten sich doppeltbrechende, derbe Prismen, welche an das Hydrat $Na_2SiO_3 + 6H_2O$ erinnern; sll. in W.; zers. sich an der Luft unter Ausscheidung von Kieselsäuregallerte; die Zus. entspricht $K_2SiO_3 + 1{,}81H_2O$. — Die Schmelze 2. ($2SiO_2 \cdot K_2O$) bildete bei der Behandlung im Druckrohr mit wenig W. eine stahlgraue, krystallinische M., die an der Luft klebrig wird und sich zum größten Teil in W. löst. Das Unlösliche besteht aus doppeltbrechenden (monoklinen?) Kryställchen. Die Ausbeute an Krystallen ist um so größer, je geringer die angewandte Wassermenge war; Zus.: $4{,}02SiO_2 \cdot K_2O \cdot 1{,}22H_2O$, rund $K_2H_2Si_4O_{10}$. Die Verb. scheint identisch zu sein mit dem von MOREY (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 215; C. **1914**. I. 1244) beschriebenen *Kalium-1-hydro-2-silicat*. Eine krystallisierte, von schwer entfernbarem Glase eingebettete, durch W. zersetzbare Verb. $2SiO_2 \cdot K_2O$ wurde nicht wahrgenommen. Das vom Vf. dargestellte $2SiO_2 \cdot K_2O$ (vgl. Silicat-Ztschr. **2**. 8) ist in der Lsg. unbegrenzt haltbar. Ein der Formel

entsprechendes Gemisch von KOH und SiO_2 reagiert schon in der Kälte u. liefert bei der Behandlung im Druckrohr bei ca. 200° neben in W. l. K-Silicat bedeutende Mengen der unl. Verb. $K_2H_2Si_4O_{10}$. Letztere entsteht in großen, zuckerartig weißen Krystallplatten bei derselben Behandlung einer zu einem klaren Glase eingetrockneten Lsg. der Schmelze 2. Die Schmelze 2. ist in krystallisiertem und amorphem Zustande in k. und h. W. sl. und vollständig l.; beim Eindampfen hinterbleibt eine glasige Fl., erinnernd an Wasserglaslsgg. Bei hinreichender Entwässerung erstarrt sie zu einem harten, wasserhaltigen Glase, welches Neigung zur Krystallisation zeigt. Beim Erhitzen auf 125° geht dieses in eine bröckelige, hygroskopische Substanz über, welche krystallisiert ist und die Zus. $K_2Si_2O_5 + 1{,}99\,H_2O$ hat; ll. in W., ohne B. des unter Einw. des gespannten Wasserdampfes gebildeten Körpers. Der aus KOH, Kieselsäurehydrat in Ggw. von wenig W. gebildete Körper hatte die Zus. $K_2H_2Si_4O_{10}$. — Beim Erhitzen der Schmelze 3. ($3\,SiO_2 \cdot K_2O$) mit wenig W. im Einschmelzerohr auf 180—192° bildete sich eine zuckerartige M. Nach Auswaschen usw. wurden mikroskopische Krystallplatten erhalten der Verb. $K_2H_2Si_4O_{10}$. Die Rk. verlief im Sinne der Gleichung:

$$2(3SiO_2 \cdot K_2O) + H_2O = 4SiO_2 \cdot K_2O \cdot H_2O + 2SiO_2 \cdot K_2O.$$

In der Lauge wurde die *Verb.* $2\,SiO_2 \cdot K_2O$ nachgewiesen. — Ein Versuch mit festem *Kaliwasserglas*, $3{,}7\,SiO_2 \cdot K_2O$ (Erhitzen mit 20% W. im Druckrohr) lieferte gleichfalls die Verb. $K_2H_2Si_4O_{10}$. — Bei der Behandlung der Schmelze 4. ($4\,SiO_2 \cdot K_2O$) mit wenig W. im Druckrohr bei 180—192° bildete sich ein marmorartiger, weißer Krystallkuchen. U. Mk. zeigten sich neben den Krystallplatten auch Nadelbüschel. Die M. hatte die Zus. $5{,}35\,SiO_2 \cdot K_2O \cdot 1{,}28\,H_2O$ und war ein Gemisch des vierfach silicierten Salzes mit einem anderen Salze (s. unten). Eine andere aus Quarzsand und $KHCO_3$ hergestellte Schmelze lieferte eine M. von der Zus. $4{,}23\,SiO_2 \cdot K_2O \cdot 1{,}14\,H_2O$, ebenfalls ein Gemisch. — Die Schmelze 5. ($5\,SiO_2 \cdot K_2O$) lieferte nach Behandlung im Druckrohr eine krystallinische, weiße M., die sich der Säulchen- oder Nadelform näherte und kleine Krystallbüschel enthielt; Zus.: $5{,}94\,SiO_2 \cdot K_2O \cdot 1{,}33\,H_2O$, rund $K_2H_2Si_6O_{14}$; der Körper ist also ein *H-haltiges, sechsfach kieselsaures K.* In ihrem Verhalten gegen W. und SS. weicht die Verb. vom vierfach kieselsaurem K so gut wie gar nicht ab. Nach Pulvern, Sieben und Einrühren in W. zur Entfernung l. Nebenprodd. blieb hier, wie in den vorhergegangenen Fällen ein starker Anteil in der Schwebe, während sich die Hauptmenge zu Boden setzte. Die Trübe wurde durch ein Tonfilter von Wasser befreit. Der Schwebekörper besteht aus Krystalltrümmern und sich u. Mk. stark bewegenden Stäbchen und hat die Zus. $7{,}95\,SiO_2 \cdot K_2O + 1{,}82\,H_2O$. Es ist zweifelhaft, ob es sich um eine einheitliche Verb. oder um eine Mischung des sechsfach kieselsauren K mit kolloidaler SiO_2 handelt. — Ein anderer Schwebekörper hatte die Zus. $6{,}82\,SiO_2 \cdot K_2O \cdot 2{,}04\,H_2O$.

Die Schmelze 6. ($6\,SiO_2 \cdot K_2O$), welche erst nach wiederholtem Einschmelzen bei ca. 1270° klar wurde, lieferte nach Erhitzen mit wenig W. im Druckrohr auf 180—192° zum geringeren Teil eine elfenbeinartige, krystallinische M., während die Hauptmenge glasig erschien. Erstere enthielt Nadeln u. Platten und hatte die Zus. $7{,}71\,SiO_2 \cdot K_2O \cdot 1{,}88\,H_2O$. Es ist unsicher, ob die M. einheitlich war; aus ihrer Zus. folgt aber, daß es wasserhaltige K-Silicate mit noch höherem SiO_2-Gehalt geben muß, als die vorher beschriebenen. Bei einem anderen Vers. wurde die gepulverte Schmelze 2-mal im Druckrohr behandelt (je 6,5 Stdn.). Die erhaltene weiße, zuckerartige M. hinterließ nach Auswaschen einen aus mkr. Nadeln oder Tafeln bestehenden Rückstand von der Zus. $8{,}48\,SiO_2 \cdot K_2O \cdot 1{,}16\,H_2O$. Eine bei höherer Temp. erhaltene Schmelze (Segerkegel 9) lieferte im Druckrohr einen krystallinischen Kuchen von der Zus. $K_2H_2Si_6O_{14}$. Die Darstellungsweise der Schmelze

beeinflußt also das Endergebnis. — Die Schmelze $7SiO_2 \cdot K_2O$ (bei 1300 bis 1350° hergestellt) bildete ein klares, bräunliches Glas. Beim Erhitzen kleiner Mengen im Druckröhrchen mit Wasserdampf bildete sich ein violettbraunes Glas, welches nach dem Glühen das glasige Aussehen einbüßte. Bei der gleichen Behandlung größerer Mengen der Schmelze (35 g, 11 g W.) bildete sich ein krystallinischer Stab, der nach Pulvern nochmals in der gleichen Weise behandelt wurde. Es resultiert eine doppelbrechende, krystallisierte M., die neben Nadeln oder Säulchen große Platten enthielt und ein Silicatgemisch von der Formel $7{,}21\,SiO_2 \cdot K_2O \cdot 1{,}14\,H_2O$ war. Der beim Waschen erhaltene Schwebekörper besteht aus sich lebhaft bewegenden, doppelbrechenden Stäbchen. — Die Schmelze $8SiO_2 \cdot K_2O$ erwies sich u. Mk. als ein Gemisch von Krystallisiertem mit Amorphem. Beim Erhitzen im Druckrohr mit W. auf 190—200° während 6 Stdn. bildete sich eine amorphe, bräunliche M., erinnernd an die von MOREY erhaltene Substanz. Ein mit größeren Mengen vorgenommener Vers. (9 Stdn. auf 195—210°) lieferte eine durchweg krystallinische Substanz, die (nach Pulvern) aus doppelbrechenden Platten besteht und der Formel $K_2H_2Si_8O_{18}$ entspricht. Wie alle bisher beschriebenen ist auch dieser Körper nicht ganz widerstandsfähig gegen W., bei schnellem Auswaschen verschwindet die alkal. Rk., bei weiterer Einw. des W. tritt sie aber wieder auf; in Lsg. geht dabei Alkali und SiO_2. — Die Schmelzwrkg. des K_2O auf SiO_2 ist so groß, daß auch Gemenge von $10SiO_2 \cdot K_2O$ und $12SiO_2 \cdot K_2O$ bei ca. 1270° einschmelzen und in krystallisiertem Zustande aus dem Ofen kamen. — Aus den Unterss. der Kalireihe geht hervor, daß nur die Schmelzen mit gerader Anzahl von SiO_2-Moll. einheitliche Körper, die mit ungerader Anzahl nur Gemische von solchen ergeben. Nur bei den unteren Gliedern scheint das auch von den Schmelzen mit ungerader Anzahl zu gelten. Folgende krystallisierte *Kaliumsilicate* sind bei diesen Unterss. erhalten worden: 1. $K_2SiO_3 + 2H_2O$; 2. $K_2Si_2O_5 + 2H_2O$; 3. $K_2H_2Si_4O_{10}$; 4. $K_2H_2Si_6O_{14}$; 5. $K_2H_2Si_8O_{18}$. — Verhalten gegen W. 1. ist in krystallisiertem Zustande nur unter Einw. gespannter Wasserdämpfe erhältlich; in seinen Eigenschaften unterscheidet sich der Körper 1. kaum vom ursprünglichen Glaskörper; zerfließt an der Luft, klar l. in den geringsten Mengen W.; in der Lsg. befindet sich keine Spur der Verb. 3., die aus 2. mit Wasserdampf entsteht. Verb. 2. bedarf zu ihrer Darst. nicht der Einw. von gespanntem Wasserdampf. Die Schmelze, aus der 2. beim Lösen in W. entsteht, wirkt stark wasseranziehend; bei längerem Erhitzen in der Nähe ihres F. wird sie krystallinisch. Sowohl die amorphe wie die krystallinische M. sind ll. in W. Beim Eindampfen der Lsg. und Erhitzen des Rückstandes auf 125° entsteht das Hydrat 2.; seine Lsg. ist in jeder Verd. unbegrenzt haltbar. Der Körper 2. ist wahrscheinlich der Grundstock für eine neue Reihe von Silicaten. — Mit der Verb. 3. beginnt eine Reihe in W. unl. K-Silicate; sie stehen weder mit den Schmelzen, aus denen sie unter der Einw. gespannten Wasserdampfes entstanden, noch mit dem Wasserglas als solchem in irgend einer Beziehung. Beim Einschmelzen verwandeln sie sich in die amorphen Schmelzen mit ihren ursprünglichen Eigenschaften. Das bei der Krystallisation aufgenommene Mol. H_2O ist als ein dem Aufbau des neuen Mol. eingefügter wesentlicher Bestandteil aufzufassen, welcher in der Hauptmenge erst beim Glühen entweicht. Die Verbb. 3., 4. und 5. sind als echte *Zeolithe* anzusprechen, deren Eigenschaften sich an diese Mineralien eng anlehnen, obwohl sie Al_2O_3-frei sind. Bei 350° verlieren sie nur das mechanisch anhaftende W. Nach Behandeln der Verbb. 3.—5. mit k. W. enthielten die Rückstände SiO_2 u. K_2O im Verhältnis 2:1, woraus folgt, daß hierbei keine Lsg., sondern eine Spaltung zugunsten des ll. Silicats $K_2Si_2O_5 + xH_2O$ stattfindet. Heißes W. wirkt stärker spaltend auf die Körper ein; die Rückstände waren hygroskopischer, als die mit k. W. erhaltenen. Die Analysen der Rückstände ergaben, daß, ansteigend mit dem Alkalireichtum

der Körper, sich in der in Lsg. gegangenen Abspaltungssubstanz das Verhältnis $SiO_2 : K_2O$ dem von 1 : 1 nähert. Daraus folgt, daß der erste Abspaltungskörper $K_2Si_2O_5$ oder $K_2H_2Si_2O_6$ durch Aufnahme von W. nochmals gespalten wird in SiO_2 und K_2SiO_3. Die äußere Form der Körper erfährt durch die Auslaugung kaum eine Änderung. Bei Einw. von SS. auf die Silicate bleibt sämtliche SiO_2 im Rückstand, das Kali geht in Lsg.

Natronreihe. Die in seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Schmelze 7 ($2SiO_2Na_2O$) wurde mit wenig W. im Druckröhrchen behandelt (vgl. PUKALL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2097; C. **1910**. II. 1099). Äußerlich war die Schmelze unverändert; beim Lösen in W. wurde aber ein geringer Teil viel schwerer l. Krystallnadeln der *Verb.* $Na_2Si_2O_5$ erhalten. — Die Schmelze 8 ($2SiO_2 \cdot Na_2O$) bildet ein klares Glas, das leicht in Krystallform übergeht, wenn man die Schmelze nochmals 1—2 Stdn. bis zum F. erhitzt. Die amorphe Schmelze ist ohne Rückstand und in W. l.; der krystallisierte Körper läßt beim Lösen in W. geringe Mengen schwach doppelbrechender Nädelchen zurück. Bei den Druckproben wurde eine graubraune M. erhalten, sll. in W.; aus der M. konnten hexagonale Platten von der Zus. $Na_2Si_2O_5 \cdot 0{,}5H_2O$ gewonnen werden. Ein Übergang in eine höher silicierte Form wurde nicht beobachtet. — Schmelze 9 ($3SiO_2 \cdot Na_2O$). Die Abweichung von den entsprechenden Kalischmelzen setzt sich bei allen Schmelzen mit steigendem SiO_2-Gehalt in dem Sinne fort, daß alle durch gespannten Wasserdampf in krystallisierte doppelbrechende Körper verwandelt werden, welche einander ähnlich und u. Mk. oft hexagonale Platten zeigen, die aber bei Einw. von W. alsbald in eine Lsg. von $Na_2Si_2O_5$ u. SiO_2 zerfallen. Letztere erscheint meistens in Form von Stäbchen, welche u. Mk. lebhafte Bewegung und schwache Doppelbrechung zeigen; wahrscheinlich liegt eine kolloidale SiO_2 vor. In anderen Fällen bildet sich die SiO_2 in kompakteren, dem natürlichen Quarzsand durchaus ähnlichen Formen. Technisches festes *Natronwasserglas* ($3{,}4SiO_2 \cdot Na_2O$) lieferte bei den Druckproben eine harte M. von geringer Doppelbrechung. Beim Erhitzen kleiner Stückchen auf dem Platinblech quellen sie sehr stark auf und bilden eine schaumige M. Durch W. wird die unveränderte M. zum größten Teil gel. Aus der Lsg. konnte nur $Na_2Si_2O_5$, bezw. $Na_2Si_2O_5 + 2H_2O$ gewonnen werden. Der Rückstand besteht aus Kieselsäure und hat die Zus. $2{,}95SiO_2 \cdot H_2O$ oder $H_2Si_3O_7$. — Die Schmelze 10: $4SiO_2 \cdot Na_2O$, ein klares Glas, lieferte beim Druckversuch eine stark doppelbrechende krystallisierte Substanz von der Zus. $4SiO_2 \cdot Na_2O + 2{,}3H_2O$. Mit W. trat wiederum Spaltung in $Na_2Si_2O_5$ und Dikieselsäure ein. — Die Behandlung der Schmelze 11: $5SiO_2 \cdot Na_2O$ (opaker Glaskuchen) im Druckröhrchen führte zu einem ganz ähnlichen Ergebnis. — Die Schmelze 12: $6SiO_2 \cdot Na_2O$ kam dagegen vollkommen krystallisiert aus dem Ofen. Nach nochmaligem Einschmelzen bei ca. 1400° waren hexagonale Blättchen in der M. sichtbar. Bei Behandlung der durch Einw. von gespanntem W. erhaltenen M. mit k. W. ging eine Mischung von m- und Disilicat in Lsg., während $H_2Si_3O_7$ im Rückstand blieb. — Die durch zweimaliges Erhitzen bei ca. 1400° erhaltene Schmelze $8SiO_2 \cdot Na_2O$ war krystallisiert; die Krystalle scheinen nach Pulvern aus Nadeln zu bestehen. Der Druckversuch und die nachträgliche Behandlung mit k. W. verliefen durchaus ähnlich, wie in den früheren Fällen, nur war die Ggw. des in hexagonalen Platten krystallisierenden Hydrats zu erkennen. Um die Frage zu entscheiden, ob die in den Rückständen der Wasserbehandlung auftretenden, sich bewegenden Stäbchen als Embryonen des Bergkrystalls bei Erhöhung von Temp. und Druck größer ausfallen, wurde ein Druckrohrversuch bei 242° ausgeführt. Die Substanz verhielt sich zwar gegenüber W. ähnlich wie früher, aber der Rückstand zeigte keine kolloidale Beschaffenheit. U. Mk. erschienen Säulchen ohne Eigenbewegung und mit verstärkter Doppelbrechung. Im Rot zeigte sich bei den größeren ein lebhaftes Farbenspiel. — In

der Natronreihe ist also durch Einw. des gespannten Wasserdampfes nur eine Verb., $Na_2Si_2O_5 \cdot 0{,}5\,H_2O$ mit Sicherheit festgestellt worden. Die übrigen Verbb. scheinen Gemische jener Verb. mit SiO_2 zu sein.

Theoretisches. Nach den Untersuchungsergebnissen scheint es zwei Arten von Alkalisilicaten zu geben: eine, die auf dem Schmelzwege entsteht, und eine, die aus dieser durch Umwandlung (durch gespannten Wasserdampf) entsteht. In der ersten Reihe sind vom Metasilicat aufwärts die Glieder $K_2Si_2O_5$ und von $K_2Si_{10}O_{21}$ aufwärts krystallisiert zu erhalten. In der Umwandlungsreihe sind, abgesehen vom K_2SiO_3, nur die Glieder mit paarweisen Si-Atomen vorhanden. Bei Na krystallisieren in der Schmelzreihe die Verbb. Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$ und diejenigen von $Na_2Si_5O_{13}$ aufwärts. In der Umwandlungsreihe bleibt es bis auf einen Fall zweifelhaft, ob die krystallinischen Körper einheitlich sind. Die Silicate der Schmelzreihe, die eigentlichen „Wassergläser", bilden mit W. klebrige Fll. Der SiO_2-Gehalt der l. Verbb. deutet bis zu ca. 4 Mol. auf 1 Mol. K_2O hin. Die Lsgg. enthalten meistens alle erwähnten Verbb. gleichzeitig und geben die technischen Wasserglaslsgg. ab. Die Verbb. der Umwandlungsreihe sind in W. unl., werden aber durch k. W. langsam, durch h. W. und SS. schneller in eine um 2 Si-Atome ärmere Kieselsäure und dikieselsaures K zers. Die Schmelzen leiten sich wohl durchweg von der Metakieselsäure, $(OH)_2Si : O$, durch Verkettung mehrerer Mol. miteinander her, und zwar in der durch Formel I. veranschaulichten Art.

$$\text{I.}\quad \underset{\overset{\|}{O}}{OK \cdot Si} \cdot \underset{\overset{\|}{O}}{O \cdot Si} \cdot \underset{\overset{\|}{O}}{O \cdot Si} \cdot \underset{\overset{\|}{O}}{O \cdot Si} \cdot OK = K_2Si_4O_{10}$$

In der Umwandlungsreihe löst sich die Doppelbindung des am Si haftenden O-Atoms, indem 2 Mol. der entstandenen Orthokieselsäure zu einem Dikieselsäuremol. zusammentreten (II.):

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!Si\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\quad \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!Si\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!Si\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!Si\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = H_4Si_2O_6$$

Letztere bildet in Form des Alkalisalzes den Grundstock zu einer neuartigen Verkettung, so daß sich z. B. für $K_2H_2Si_4O_{10}$ die Formel III. ergibt.

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!Si\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!Si\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!Si\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!Si\!<\!\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$$

Die Spaltung dieser Ketten erfolgt an der Stelle, welche den mit dem Metallatom beschwerten Hydroxylen am nächsten liegt. — Die *Zeolithe* und andere Silicate gelten als Doppelsilicate. Nach den Untersuchungsergebnissen ist diese Ansicht nicht immer die allein zutreffende. Die Zeolithe können ebensogut als Verbb. der Alkalisilicate mit Aluminaten betrachtet werden. — Der Umstand, daß die mit gespanntem Wasserdampf behandelten Silicatschmelzen gewissermaßen eine zweite Schmelzung durchgemacht und zu harten Stengeln zusammengefrittet waren, führte zu der Vermutung, daß es sich hier um ein natürliches Kittmittel, um einen natürlichen Zement handle. Verss. haben die Vermutung bestätigt. Sand beliebiger Herkunft mit 10% der hochsilicierten Alkalisilicate zusammengepreßt, läßt sich in gespanntem Wasserdampf zu großer Härte verbinden, etwa zu der Härte des Sandsteins usw. Von den erhaltenen *künstlichen Gesteinen* sind nur die mit K-Silicat verkitteten im W. haltbar. Die mit Na-Silicaten gewonnenen zerfallen im W. in kurzer Zeit. Zum Schluß weist Vf. auf die Möglichkeit der Verwendung der mit gespanntem Wasserdampf erhaltenen Silicate für keramische Zwecke hin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 397—436. 12/2. [10/1.*] Bunzlau. Kgl. Keram. Fachschule.)

SCHÖNFELD.

C. C. Meloche, *Die Derivate des Perceroxyds.* Teil II. (Teil I: S. 204.) *Percernatriumcarbonat.* 26 g Ceroammoniumnitrat in 30 ccm W. werden unter Rühren langsam zu 350 ccm einer gesättigten Lsg. von Ammoniumcarbonat, die 10 ccm 30%ig. H_2O_2 enthalten, gegeben. Durch das Gemisch wird ein lebhafter Strom von Luft oder CO_2 geleitet, bis eine konstante Tieffärbung eingetreten ist, was etwa 3 Stdn. dauert. Unter Rühren versetzt man das Gemisch nun mit 200 g wasserfreiem Na_2CO_3. Das Gemisch wird im Vakuumexsiccator, der H_2SO_4 (konz.) im unteren Teil u. KOH im oberen Teil enthält, bis zur völligen NH_3-Absorption eingeengt (ca. 48 Stdn.). Die Paste wird mehrfach mit wenig W. extrahiert und durch einen BÜCHNERschen Trichter abgesaugt, die Extraktion wird so lange, wie die Lsgg. tief gefärbt sind, fortgesetzt. Die verschiedenen Extrakte läßt man getrennt bei 5° 48 Stdn. stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Die Krystalle sind zuweilen 1 cm lang u. 2—3 mm dick. Die kleinen Krystalle erscheinen schwarz, die großen tiefrot, in dünnen Schichten durchscheinend. Swl. in k. W. In trockener Luft verwittert die Verb. leichter als die Kaliumverb. In feuchter Luft über 0° tritt leicht Hydrolyse ein, die Krystalle nehmen eine schmutzige Grünfärbung an. Mit großen Mengen W. über 0° tritt völlige Zers. ein unter B. eines gelatinösen, orangeroten Nd. Die Zus. der Verb. ist: $Ce_2O_4(CO_3)_2 \cdot 4Na_2CO_3 \cdot 30H_2O$. Das Verhalten der Verb. ähnelt in chemischer Beziehung dem Kaliumsalz, in physikalischer Beziehung ist das Verhalten verschieden. — Die entsprechende *Rubidiumverb.* ist in einer zu einer eingehenden Unters. zu geringen Menge erhalten. Die erhaltenen Krystalle sind rubinrot und ähneln denen der Kaliumverb. — Die Herst. einer *Percerammoniumcarbonatlsg.* ist beschrieben, die Isolierung der Verb. ist nicht gelungen. Das Verhalten der Lsg., welche man durch Einw. von H_2O_2 auf ein in einer Kaliumacetatlag. gelösten Ceroverb. erhält, ist beschrieben, die Lsg. enthält Cer in der Perceriform. Die Lsg. des Percerikaliumacetats wird durch W. hydrolysiert, aus KJ wird Jod in Freiheit gesetzt, mit K_2CO_3 resultiert ein blutrote Lsg., mit H_2O_2 ein rotbrauner Nd. Fügt man eine Kaliumacetatlsg., die wenig Eg. enthält, zu der Percerikaliumacetatlsg., so wird unter teilweiser Zers. O in Freiheit gesetzt. Eine Isolierung des Doppelsalzes ist nicht gelungen. Allgemein ist folgendes charakteristisch: Der metallische Bestandteil außer dem Cer stellt eine starke Base dar, das Säureradikal stellt eine schwache S. dar. Das einfache Salz, welches sich mit dem Percerikomplex vereinigt, ist sll. Aus den Analysen folgt, daß das Cer in einer Oxydationsstufe vorliegt, die CeO_3 entspricht. Die Hälfte des gesamten O, der direkt mit Cer verbunden ist, ist unter gewissen eingeschränkten Bedingungen für nasse Oxydationen verwendbar. Zwei Drittel des gesamten verwendbaren O stammen von H_2O_2. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2645—52. Dezember. [13/9.] 1915. Madison. Wisconsin.) STEINHORST.

Alb. Colson, *Über die durch einen festen Körper, welcher in den Zustand einer gesättigten oder verdünnten Lösung übergeht, entwickelte Wärme. Fall des Kochsalzes.* Vf. hat beobachtet, daß 1 Mol. NaCl = 58,5, gel. in 2400 ccm W., bei 8° 1500, bei 22° 1100 Cal. absorbiert, was einem Unterschied von 27% entspricht, und daß bei gleichbleibender Temp. die absorbierte Wärme von 1510—1540 Cal. schwankt, wenn das Lösungsvolumen von 2400—4500 ccm wechselt. Dagegen bewegt sich die von 1 Mol. NaCl beim Übergang in die gesättigte Lsg. absorbierte Wärme zwischen 8 u. 22° um 460 Frigorien herum. — Zur Best. der *Sättigungswärme des NaCl* verfuhr Vf. nach folgender Überlegung. Die molekulare Sättigungswärme L entspricht bei einer gegebenen Temp. der Anzahl Frigorien, welche beim Übergang des festen NaCl-Moleküls in die gesättigte Lsg. entwickelt wird. Beobachtet man beim Verdünnen dieser Lsg. auf einen bestimmten NaCl-Gehalt *a*

die molekulare Entw. von f Frigorien, so entspricht $L + f$ der Anzahl von Frigorien, welche nötig ist, um das feste NaCl-Mol. in die Form der Lsg. vom Gehalt a zu bringen. Andererseits gelangt man zum gleichen Resultat durch direktes Auflösen des festen Mol. zur Lsg. vom Gehalt a, wobei sich F Frigorien entwickeln. Man erhält so $L + f = F$ u. $L = F - f$. Die Ergebnisse dieser Beststs. lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Die molekulare Sättigungswärme des NaCl, welche bei 15° etwa 460 Frigorien entspricht, ändert sich unterhalb und oberhalb dieser Temp. nur wenig. — 2. In verd. Lsg. (12,5 g NaCl pro 1 W.) überschreitet dagegen der durch das Auflösen des Salzes erzielte thermische Effekt bei 7° 1540 Frigorien und vermindert sich bis 22° um 27%. Dieser thermische Effekt vermindert sich weiter um 4%, wenn die Verdünnung von 12,5 g auf 36 g pro 1 geändert wird. Verd. Kochsalzlsgg. zeigen demnach keine konstante Lösungswärme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 414—16. [4/10.* 1915].) Düsterbehn.

Malcolm Percival Applebey und **William Hughes**, *Die Dampfdrucke einiger gesättigten, wässerigen Lösungen.* Nach Verss. von Berkeley (vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A.] **85**. 489; C. **1911**. II. 1630) ist der osmotische Druck per Mol. in gesättigten Lsgg. anorganischer Salze mit Ausnahme des *Thalliumnitrats* stets größer, als der nach Van't Hoff berechnete. Dieses abweichende Verhalten des Thalliumnitrats ist nun durch statische *Dampfdruck*messungen an gesättigten Lsgg. des Salzes in der Nähe des Kp. bestätigt worden, nachdem die Brauchbarkeit des Verf. durch Unterss. an $NaNO_3$- u. Na_2SO_4-Lsgg. erwiesen worden war. Aus dem Dampfdruck (D) der Lsgg. wurde der osmotische Druck (P) in Atm. nach der Formel von Porter berechnet:

$NaNO_3$	120°	121°	122°	123°	Na_2SO_4	101°	102°	103°	104°
D . .	747,0	768,35	788,9	808,6	D . .	706,4	734,8	763,7	794
P . .	1089,5	1094,9	1104,2	1116,3	P. . .	172,2	166,2	160,6	154,8
P/c. .	88,83	88,91	89,32	89,94	P/c . .	66,30	64,09	62,03	59,85

$TlNO_3$	94°	96°	98°	100°	102°	104°	106°
D	554,4	588,9	624,5	661,8	702,3	745,3	792,0
P	147,1	173,3	195,9	217,8	237,0	254,5	268,8
P/c	23,61	25,64	26,75	27,26	27,01	25,93	23,88.

Bei den beiden Na-Salzen wächst P/c stetig mit der Konzentration, während beim $TlNO_3$ ein Maximum bei etwa 100° auftritt; auch sind die tatsächlichen Werte bei dem letzteren Salze sehr klein. Der Verlauf der P/c—c-Kurve für $TlNO_3$ kann als Ergebnis zweier Ursachen erklärt werden, nämlich der normalen Erhöhung von P/c mit wachsender Konzentration und der zunehmenden Assoziation des Salzes. Es ist sehr wohl möglich, daß die Assoziation bis zum reinen geschmolzenen Salze weiter zunimmt. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1798—1814. Dezember 1915. Oxford. Jesus College. Sir Leoline Jenkins Lab.) Franz.

A. J. Grant und **C. James**, *Einige Verbindungen der seltenen Erden. Terbiumpyromucat*, $Tb(C_4H_3COO)_3 \cdot 5H_2O$. B. durch Neutralisieren der wss. Lsg. der S. mit Terbiumhydroxyd auf dem Wasserbade. Radial angeordnete Krystalle, die in W. sll. sind. — *Terbium-1,2,4-bromnitrobenzolsulfonat*, $Tb(C_6H_3Br \cdot NO_2 \cdot SO_2O)_3 \cdot 10H_2O$. Das analog erhaltene Gemisch wird eingedampft und mit A. extrahiert, der verbleibende Rückstand ergibt aus W. eine schwere, weiße Verb., die aus sehr kleinen Krystallen besteht. — *Terbiumpropionat*, $Tb(C_2H_5COO)_3 \cdot 2H_2O$. Dünne, weiße, pulverförmige, voluminöse Krystalle. — *Caesiumcerichlorid*, stellt eine nicht sehr stabile Verb. dar. In eine Suspension von Cerihydroxyd in A. wird in der

Kälte HCl-Gas eingeleitet. Das gebildete Cerichlorid wird mit Caesiumchlorid in wss. A. vermischt. Der gelbe Nd. wird auf dem Filter mit A. gewaschen. — *Lanthanferronitrat*, $3Fe''(NO_3)_2 \cdot 2La(NO_3)_3 \cdot 24H_2O$. Ferronitrat ist erhalten durch Einw. von HNO_3 (D. unter 1,12) auf FeS. Die Fl. wird unter 60° eingeengt, die gebildeten sehr unstabilen, grünen Krystalle von $Fe''(NO_3)_2$ werden in W. gelöst und mit $La(NO_3)_3$ versetzt. Im Vakuumexsiccator über NaOH wird eingeengt. Flache, grüne, hexagonale Krystalle in trockener Luft ziemlich stabil. In feuchter Luft tritt Zers. unter B. eines basischen Ferrisalzes ein. — *Lanthanpyromucat*, $La(C_4H_3COO)_3 \cdot 2H_2O$. Krystalle aus h. W. — *Yttriumpyromucat*, $Yt(C_4H_3COO)_3 \cdot 3H_2O$. Diese beiden Verbb. sind analog dem Terbiumpyromucat hergestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2652—54. Dezember. [11/10.] 1915. Durham. New Hampshire. Col. Chem. Lab.) STEINHORST.

O. Bauer und **O. Vogel**, *Beitrag zur Kenntnis der Aluminium-Zink-Legierungen.* (Vgl. BAUER, Stahl u. Eisen **35**. 445; C. **1915**. II. 1121.) Es sollten Gefüge und Zustandsdiagramme obiger Legierungen einer Nachprüfung unterzogen werden, da auch die neueste Arbeit hierüber von ROSENHAIN und ARCHBUTT (Philosophical Transactions of the Royal Society of London **211**. A. 315) noch einige Punkte ungeklärt läßt. Nach einer kritischen Besprechung der älteren Zustandsdiagramme dieser Legierungen von SHEPHERD, EGER, EWEN, TURNER, sowie von ROSENHAIN und ARCHBUTT geben Vff. ihre durch eigene thermische und mkr. Unterss. vorgenommene Ergänzung des Zustandsdiagramms der letzten beiden Autoren und schließen ihre Unterss. über die Best. der *Kugeldruckhärte* der Al-Zn-Legierungen im abgeschreckten und angelassenen Zustande an nebst einer Besprechung der von anderer Seite mitgeteilten Ergebnisse von Härte- und Festigkeitsunterss., sowie von Beststs. der D.

Einige weitere Verss. wurden mit aus dem Handel stammenden Al-Blechen (zinkfrei) und mit Profilen aus Al-Zn-Legierungen mit 7—10% Zn, deren Gefüge also aus γ-Mischkrystallen besteht, angestellt. Da den Profilen äußerlich nicht anzusehen ist, ob sie zinkfrei oder zinkhaltig sind, wurden sie nach einem schnell auszuführenden Verf. daraufhin geprüft, das darauf beruht, daß die γ-Mischkrystalle sich beim Ätzen mit NaOH dunkel färben. Dazu werden Abschnitte des Profils in 5%ig. NaOH untergetaucht, wobei starke H-Entw. stattfindet. Nach 5 Minuten werden die Abschnitte herausgenommen. War das Al zinkfrei, so bleibt das Profil weiß, war es zinkhaltig, so färbt sich die Oberfläche tiefschwarz; der Überzug ist unter fließendem W. mit Watte nicht abwischbar im Gegensatz zu einer durch höheren Cu-Gehalt (z. B. 2,9% Cu) verursachten dunklen Färbung. Nach Angabe von Festigkeitsverss. mit Al und mit Profilen aus eine Al-Zn-Legierung mit 8,73% Zn in verschiedenen Zuständen der Wärmebehandlung besprechen Vff. Verss. über den Angriff von W. und von Atmosphärilien auf zinkfreies Al-Blech und auf Profile aus Al-Zn-Legierungen mit 7—10% Zn. Nach früheren Unterss. HEYN und BAUER, Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **29**. 2; C. **1911**. I. 913) verursacht Leitungswasser bei Einw. auf Al Beulenbildung und Aufblättern. Die jetzigen Verss. wurden mit Leitungswasser des Amtes, destilliertem W. und Nordseewasser angestellt; sie zeigten sowohl bei dem Al-Blech, wie bei den Profilen qualitativ die früher (l. c.) gemachten Wahrnehmungen, die durch einige quantitative Verss. ergänzt wurden. Es sollte dadurch erforscht werden, ob mit allmählich steigender Anlaßtemp. (100, 200, 300° usw.) die Stärke des Angriffes sich ändert. Es zeigte sich, daß sich bei 400° angelassenes Al-Blech am günstigsten verhält, da Aufbeulungen und Aufblätterungen fast völlig verschwunden sind, und der Gesamtgewichtsverlust fällt. Das Profil mit 8,73% Zn verhält sich am ungünstigsten nach dem Anlassen bei 200°, am günstigsten nach

dem Anlassen zwischen 400 und 500°; der Gesamtgewichtsverlust ist hier nur gering, und es fehlen die starken örtlichen Anfressungen. Die Einw. der Atmosphärilien bewirkte bei dem zinkfreien Al-Blech weder im angelassenen, noch im nicht angelassenen Zustande Aufbeulungen oder Ausblühungen; die Proben überzogen sich nur mit einer mattgrau erscheinenden dünnen Haut. Die Profile dagegen bedeckten sich dabei mit weißlichen, punktförmig über die Oberfläche verteilten, kleinen Ausblühungen, die nach dem Abwischen narbenartige Aufrauhungen der Oberfläche erkennen ließen.

Einen Schutz des Al und der Al-Zn-Legierungen mit 7—10% Zn gegen die Einw. des W. scheint nach den bisherigen Versuchsergebnissen folgendes Verf. der Vff. zu bieten: Die Proben taucht man 2—4 Stdn. in eine auf 90—95° w. Lsg., die in 1000 ccm destilliertem W. gel. enthält 25 g K_2CO_3, 25 g $NaHCO_3$ und 10 g $KHCrO_4$. Die Proben überziehen sich dabei unter schwacher Gasentw. mit einem hellgrauen, irisierenden Belage, der nach längerer Einw. in Tiefdunkelgrau übergeht. Nach dem Herausnehmen aus dem Bade werden die Proben mit W. abgespült und getrocknet. Ob das Verf. im Großen anwendbar ist, kann nicht ohne weiteres gesagt werden. Eine merkbare Änderung der Festigkeitseigenschaften wird durch das angegebene Schutzverf. nicht bewirkt. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **33**. 146—98. Abt. für Metallographie.) RÜHLE.

G. Calcagni und **D. Marotta**, *Anhydrische Sulfate* (*$MnSO_4$ mit Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4*). (8. Mitteilung.) (7. Mitt. s. Gazz. chim. ital. **44**. I. 487; C. **1914**. II. 202.) Aus der kryoskopischen Unters. der betreffenden Systeme, deren Einzelresultate im Original in Tabellen und Kurven wiedergegeben sind, ergibt sich, daß $MnSO_4$ mit Li_2SO_4 keine Verb. gibt. Mit Na_2SO_4 entstehen zwei bisher unbekannte Verbb.: $3MnSO_4,Na_2SO_4$ und $MnSO_4,3Na_2SO_4$. Mit K_2SO_4 entsteht nur die eine schon bekannte Verb. $2MnSO_4,K_2SO_4$. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 368—76. 18/11. [10/8.] 1915. Rom. Lab. chim. della Sanità.) POSNER.

A. D. Donk, *Einige Bestimmungen im System: Bleisulfat, Schwefelsäure und Wasser bei verschiedenen Temperaturen.* Mit Hilfe der Methode von SCHREINEMAKERS (Chemisch Weekblad **1**. 329) versuchte Vf. festzustellen, ob beim Eindampfen der H_2SO_4 in Bleikammern das Doppelsalz $PbSO_4 \cdot H_2SO_4$ gebildet wird. Zu diesem Zwecke wurde das System $PbSO_4,H_2SO_4,H_2O$, bei 0, 50, 100, 150 u. 200° untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Das Doppelsalz tritt in den untersuchten Systemen als feste Phase nicht auf. (Chemisch Weekblad **13**. 92—97. 22/1. Utrecht.) SCHÖNFELD.

Organische Chemie.

P. Lipp; *Freie organische Radikale.* Ein zusammenfassendes Referat, unter besonderer Berücksichtigung der Verbb. mit 3- u. 2-wertigem Kohlenstoff. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **12**. 35—74. 27/4. 1915. [22/12. 1914].) BUGGE.

F. M. Seibert und **G. A. Burrell**, *Die kritischen Konstanten des n-Butans, Isobutans und Propylens, sowie deren Dampfdrucke bei Temperaturen zwischen 0 und 120°.* Die kritischen Daten für *n-Butan*, *Isobutan* und *Propylen* sind in der Tabelle zusammengestellt:

	Temp.	Druck, mm Hg	Druck, Atmosph.	a.	b.
n-Butan . .	153,2°	27 113	35,67	0,028 83	0,005 470
Isobutan . .	133,7°	27 771	36,54	0,025 62	0,005 096
Propylen . .	92,6°	34 463	45,34	0,016 68	0,003 692.

a. und b. sind aus der Gleichung von VAN DER WAALS berechnet:

$$a = \frac{27}{64\,(273)^2} \cdot \frac{T_k^2}{p_k} \qquad b = \frac{1}{8{,}273} \cdot \frac{T_k}{p_k}.$$

Die Dampfdrucke der drei Gase sind in der folgenden Tabelle zus ammengestellt

	Druck (mm Hg)				Druck (mm Hg)		
Temp.	Isobutan	n-Butan	Propylen	Temp.	Isobutan	n-Butan	Propylen
130°	....	20 600	....	70°	8 700	6 700	22 800
120°	21 700	18 100	.....	60°	7 000	5 400	18 900
110°	18 600	14 700	.....	50°	5 600	4 300	15 500
100°	15 400	12 500	.....	40°	4 400	3 350	12 600
90°	13 000	10 700	.....	30°	3 400	2 550	9 900
80°	10 650	....	27 400	0°	....	...	4 400

(Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2683—91. Dezember [27/9.] 1915. Pittsburgh, U. S. Bureau of Mines. Lab. for Gas Investigations.) STEINHORST.

L. W. Winkler, *Über die Darstellung wasserfreier Alkohole.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3612; C. **1905**. II. 1718.) Käufliche Ca-Späne werden mit einem nicht zu feinen Drahtsieb ausgesiebt, wobei die Hauptmenge des Ca-Nitrids durch das Sieb fällt. Zur Entfernung der anhaftenden Petroleumspuren werden die Späne mit trockenem CCl_4 gewaschen und an der Luft, besser in CO_2, getrocknet. Das Ca, welches jetzt nur geringe Mengen Nitrid enthält, wird zum Entwässern des A. benutzt (20 g auf 1 l A.). Um aus dem wasserfreien Destillat NH_3 zu entfernen, löst man in 1 l Destillat einige Zentigramm Alizarin, entnimmt 10 ccm und löst darin 0,5 g getrocknete Weinsäure. Von dieser Lsg. gibt man so viel zum A., bis deren rötlichblaue Farbe reingelb geworden ist, und fügt noch einige Tropfen Weinsäurelösung hinzu. Darauf wird, unter Ausschluß von Luft, nochmals dest. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 18. 18/1. 1916. [3/12. 1915.] Budapest.) SCHÖNFELD.

T. B. Aldrich, *Monoacetyltrichlortertiärbutylalkohol* (*Acetylchloreton*). *Trichlortertiärbutylalkohol* ergibt beim Acetylieren eine *Monoacetylverb.* gemäß der Gleichung:

$$CCl_3\frac{CH_3}{CH_3}COH + \frac{CH_3\cdot CO}{CH_3\cdot CO}O = CCl_3\frac{CH_3}{CH_3}CO\cdot COCH_3 + CH_3COOH$$

Zur Ausführung der Rk. kocht man 1 Tl. des Trichlortertiärbutylalkohols (Chloreton) mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat (wasserfrei) 2 Stdn., $Kp._{250}$ 151—153°. Zur Hydrolyse von vorhandenem Ausgangsmaterial kocht man mit 10% NaOH, wobei die Acetylverb. unverändert bleibt. Die Analyse ergab die Zus. $C_6H_9O_2Cl_3$. Durch Kochen mit W. wenig hydrolysierbar, mit H_2SO_4 hydrolysierbar. Am leichtesten erfolgt die Hydrolyse durch Kochen mit dem 3—4-fachen Vol. konz. HNO_3. Die Löslichkeiten der Acetylverb. sind fast die gleichen, wie die des Ausgangsmaterials. Sll. in A., Aceton, Ä., Chlf., Bzl. etc., unl. in W. Weniger flüchtig, als Chloreton. Die Acetylverb. besitzt anästhetische Eigenschaften, ähnlich Chloreton u. Brometon, doch in geringerem Maße als diese, wegen der geringeren Löslichkeit in W. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2720 bis 2723. Dezember [13/9.] 1915. Detroit, Mich. PARKE, DAVIS & Co., Research Lab.) STEINHORST.

G. B. Frankforter und **Sterling Temple**, *Gleichgewichte in Systemen, die höhere Alkohole, Wasser und Salze enthalten.* Es sind in Fortsetzung der Unterss. von FRANKFORTER und FRARY (Journ. of Physical. Chem. **17**. 402; C. **1913**. II.

421) sieben neue Systeme untersucht und die Zustandsdiagramme aufgenommen: I. n-Propylalkohol, Na_2CO_3 und W.; II. Isopropylalkohol, KF und W.; III. Isopropylalkohol, K_2CO_3 u. W.; IV. Allylalkohol, KF u. W.; V. Allylalkohol, K_2CO_3 und W.; VI. Allylalkohol, Na_2CO_3 u. W.; VII. Allylalkohol, NaCl u. W. Kurven sind für die Best. des Gehaltes an W. im Allyl-, bezw. Isopropylalkohol ausgearbeitet, die Methode ist die gleiche, wie die von Frankforter, Frary (l. c.) für Äthyl- u. n-Propylalkohol beschriebene. Es ist keinerlei Beweismaterial dafür gefunden, daß die aussalzende Eigenschaft von der Konstitution des Salzes oder des Alkohols abhängt. Die aussalzende Eigenschaft eines Salzes scheint eine Funktion ihrer Löslichkeit in W. und in dem betreffenden Alkohol zu sein, ferner von der Menge W., mit welcher das niedrigste Hydrat gebildet wird, sowie von der Fähigkeit des Alkohols, das W. des Hydrats zu ersetzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2697—2716. Dezember [16/9.] 1915. Minneapolis. Univ. of Minnesota. Dept. of Chem.) Steinhorst.

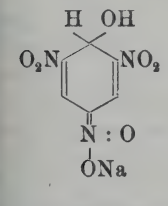
Hermann Kunz-Krause, *Über kupferhaltigen Formaldehyd.* (Vergl. Apoth.-Ztg. **30**. 141; C. **1915**. II. 49.) Das Vorkommen von Kupfer im Formaldehyd ist auf die Flüchtigkeit des ameisensauren Cu zurückzuführen, welches bei der Darstellung des Formaldehyds unter Verwendung von Kupferdrahtspiralen als Katalysatoren gebildet wird. Auch die Bildung von flüchtigem Kupfercarbonyl, CuCO, gemäß der Gleichung: $HCHO + CuO = CuCO + H_2O$ ist nicht unmöglich. — Geringere, an sich nicht mehr färbende Mengen von Cu lassen sich bis zu einer gewissen Mindestgrenze durch die auf Zusatz von überschüssigem NH_3 entstehende Blaufärbung erkennen. Eine noch schärfere Rk. auf Cu steht in der charakteristischen grünblauen Färbung zur Verfügung, die kupferhaltiger Formaldehyd auf Zusatz einiger Tropfen Pyridin annimmt. Ein weiterer, äußerst scharfer und sicherer Kupfernachweis ist durch freiwillige Verdunstung von etwa 50 g Formaldehyd an der Luft möglich. Während der als Rückstand hinterbleibende feste Metaformaldehyd bei Abwesenheit von Cu völlig weiß, d. h. farblos erscheint, genügen die geringsten Spuren von Cu, um dem Rückstand, besonders an den Rändern, eine prächtig hellgrünblaue Färbung zu geben.

In fast ebenso einfacher Weise läßt sich die adsorptive Wrkg. fein verteilter Cellulose zum Nachweis selbst geringer Mengen von Cu im Formaldehyd verwenden. Während bei der Filtration von kupferfreiem Formaldehyd das Filter völlig ungefärbt bleibt, zeigt das den Trichterrand nicht erreichende, bedeckt zu haltende Faltenfilter bei dem geringsten Kupfergehalt des Aldehyds nach dem Trocknen und besonders im durchfallenden Licht den gleichen schön grünblauen Schein wie kupferhaltiger Metaformaldehyd. Da dieser adsorptive Entzug des Cu durch die Cellulose bis zu einem gewissen Höchstgehalte des Formaldehyds an Cu quantitativ verläuft, so ist in diesem Verhalten der Cellulose ein erster, bequemer Weg zur Entkupferung des Formaldehyds gegeben. Führt mehrmaliges Filtrieren noch nicht zum Ziele, so empfiehlt es sich, den Formaldehyd vorher mit fein verteiltem Filtrierpapier oder Zellstoff zu schütteln. Schließlich läßt sich die Entkupferung des Formaldehyds auch durch elektrolytische Abscheidung des Cu auf eingestellten, blanken Eisenstäbchen erreichen. — Sauer reagierende Formaldehyde sind zum Zwecke der Entkupferung durch Fe am besten noch vor dem Einstellen der Eisenstäbchen durch Schütteln mit $CaCO_3$ und darauffolgende Filtration zu entsäuern. Der nach dem letzteren Verf. entkupferte Formaldehyd ist zunächst noch von kolloidal gel. Ferrihydroxyd ockerfarbig getrübt; man läßt ihn einige Tage stehen und filtriert dann. (Apoth.-Ztg. **31**. 66—67. 9/2. [Januar.] Dresden. Chem. Inst. d. Tierärzl. Hochschule.) Düsterbehn.

L. Mascarelli und **G. Sanna**, *Über die Isomerie der Eruca-, Brassidin- und Isoerucasäure (Sättigungskurven der binären Systeme).* (IV. Mitteilung.) (III. Mitt. s. S. 143.) Die Existenz der drei SS. von der Zus. und Konstitution der Erucasäure kann nur auf Polymerie oder Polymorphismus beruhen. Da durch die früheren Unterss. Polymerie ausgeschlossen wird, bleibt nur die Möglichkeit von Polymorphismus oder von chemischer Isomerie. Ersterer ist an den krystallinischen Zustand gebunden, während Isomerie auch im flüssigen oder gasförmigen Zustand existieren kann. Die Vff. haben daher das Gleichgewicht fest-flüssig in den verschiedenen binären Systemen untersucht. Die Arbeit, die die einzelnen Messungsergebnisse in Tabellen und Kurven ausführlich wiedergibt, führte zu folgender Feststellung. Die Systeme *Erucasäure-Brassidinsäure*, *Erucasäure-Isoerucasäure* und *Erucasäure-Behensäure* geben keine gemischten Krystalle. Ihre Kurven setzen sich aus zwei Zweigen zusammen (auf denen sich reines Lösungsmittel abscheidet), die sich in einem eutektischen Punkte treffen. Die Systeme *Isoerucasäure-Brassidinsäure* und *Brassidinsäure-Behensäure* geben in beschränktem Umfange gemischte Krystalle. Ihre Kurven bestehen noch aus zwei Zweigen (auf denen sich jedoch gemischte Krystalle abscheiden). Das System *Isoerucasäure-Behensäure* gibt in jedem Verhältnis gemischte Krystalle. Die Kurve zeigt nur einen Zweig, der durchweg zwischen den beiden Schmelztempp. beider Komponenten verläuft. Abgesehen von der Erucasäure, bei deren Ggw. in binären Systemen niemals gemischte Krystalle auftreten, ist es bei den anderen SS. zweifelhaft, ob sie monomorph sind, oder ob es sich, wenigstens teilweise, um dimorphe Verbb. handelt. Die vorliegende Unters. macht es wahrscheinlich, daß die Brassidin-, Isoeruca- und Behensäure gemischte Krystalle infolge von Isopolymorphismus geben. Keine der Kurven deutet auf die B. von Verbb. hin, so daß die Möglichkeit ausgeschlossen wird, das dritte Isomere entstehe etwa durch Addition aus den beiden anderen. Auch diese Verss. zeigen wie die früheren, daß die Konstitution der Erucasäure von der der beiden anderen SS. verschieden ist. Die Konstitution der Brassidinsäure und der Isoerucasäure muß der der Behensäure ähnlich sein. Die Frage nach der Verschiedenheit dieser beiden ungesättigten trans-SS. bleibt ungelöst. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 335—48. 18/11. [3/8.] 1915. Cagliari. Lab. für pharmazeut. Chemie d. Univ.) POSNER.

Michele Giua, *Beitrag zur Kenntnis der Reaktivität von Nitrogruppen in aromatischen Verbindungen.* (V. Mitteilung über aromatische Nitroverbindungen.) (Forts. von Gazz. chim. ital. **45**. I. 557; C. **1915**. II. 695.) Das Verhalten der Nitroverbb. namentlich in der aromatischen Reihe läßt sich bisher nicht mit Hilfe einer experimentell begründeten Theorie über den Mechanismus der Nitrogruppe ausreichend erklären. Vf. hat daher Unterss. über die sehr verschiedenartige Funktion der Nitrogruppe unter wechselnden Bedingungen unternommen.

Hierbei wurde das Natriumhydroxydadditionsprod. des *Trinitrobenzols*, $C_6H_3(NO_2)_3$ + NaOH isoliert, für das Vf. nebenstehende Konstitution annimmt. Diese Verb. war bisher nicht bekannt, weil bei der Einw. von Natriumhydroxyd auf Trinitrobenzol in methylalkoh. Lsg. Substitution einer Nitrogruppe durch Methoxyl eintritt. Das Additionsprod. entsteht aber in acetonischer Lsg. Rotbrauner, krystallinischer Nd. Explodiert beim Erhitzen, sll. in W. Durch SS. wird Trinitrobenzol zurückgebildet.



Vf. hat früher (l. c.) beobachtet, daß viele aromatische Nitroverbb. in der Wärme mit Diphenylamin eine Färbung geben, die beim Erkalten oder besser beim Erstarren der geschmolzenen M. verschwindet. Vf. hat einige neue Systeme dieser

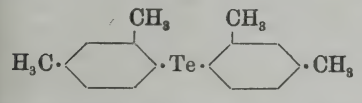
Art untersucht und ebenso wie in der vorigen Arbeit gefunden, daß die Färbung nicht mit der Bildung einer Additionsverb. zusammenhängt. Für Nitroverbb. mit einem beweglichen Kernwasserstoff hat BRUNI Dissoziation und damit die Wahrscheinlichkeit der B. einer Isonitrosogruppe: NOOH in Benzonitril als Lösungsmittel nachgewiesen. Vf. nimmt an, daß im vorliegenden Falle, wo die Färbung auch bei Nitroverbb. ohne bewegliches Wasserstoffatom eintritt, das Diphenylamin im geschmolzenen Zustande dissoziiert, und daß die Nitrogruppe sich mit Hilfe des Imidwasserstoffs aus dem Diphenylamin in die Isonitrogruppe umwandelt. Dafür spricht die Tatsache, daß derartige Färbungen auch mit anderen Imidoverbb., wie Carbazol oder Methylanilin auftreten. Die Färbung, die verschiedene Nitroverbb. mit Acenaphthen geben, rührt von der B. einer Additionsverb. her.

Es wurden folgende Systeme kryoskopisch untersucht: *Diphenylamin-m-Dinitrobenzol* bilden eine labile Additionsverb. im Verhältnis 4 : 3. Die geschmolzene M. zeigt intensiv rote Farbe, die beim Erstarren der eutektischen M. momentan verschwindet. — *Diphenyl-2,4-Dinitrotoluol* bilden eine labile Additionsverb. im Verhältnis 4 : 3. — *Diphenylamin-α-Trinitrotoluol* bilden eine labile Additionsverb. im Verhältnis 3 : 2. — *m-Dinitrobenzol-Acenaphthen* bilden eine Additionsverb. im Verhältnis 1 : 1, die bei 72,3° schm. — *2,4-Dinitrotoluol-Acenaphthen* bilden eine Additionsverb. im Verhältnis 1 : 1, die bei 61° schm. — *α-Trinitrotoluol-Acenaphthen* bilden eine Additionsverb. im Verhältnis 1 : 1. Diese *Additionsverb.* läßt sich aus A. in gelben Nadeln erhalten. F. 109,7°.

Den von HANTZSCH beschriebenen salzartigen Verbb. gewisser Nitroverbb. mit Natriumalkoholat, welche mit verd. SS. die Nitroverb. nicht unverändert zurückbilden, können die von ANGELI und MEISENHEIMER angenommenen Konstitutionsformeln nicht gut zukommen. In diesen Fällen tritt auch der Stickstoff der Nitrogruppe in Funktion, indem seine Bindung mit dem Kohlenstoffatom des Kernes gelockert wird. Derartige Substanzen explodieren mehr oder weniger leicht beim Erhitzen. Natriumäthylatverb. des *1,3-Dinitrobenzols*, $C_6H_4(NO_2)_2, NaOC_2H_5$. Dunkel gefärbter Nd. in alkoh. Lsg. Liefert mit verd. SS. kein Dinitrobenzol zurück. — Natriumhydroxydverb des *2,4-Dinitrotoluols*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2, NaOH$. Schwärzlicher Nd. in acetonischer Lsg., wl. in A. und Ä., sll. in W. Natriumäthylatverb. des *2,4-Dinitrotoluols*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2, 2\,C_2H_5ONa, C_2H_5OH$. Dunkelroter Nd. in A. Liefert mit verd. SS. kein unverändertes Dinitrotoluol zurück. — Natriumäthylatverb. des *2,4,6-Trinitrotoluols*, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3, C_2H_5ONa$. Dunkelroter, krystallinischer Nd. in A., swl. in A. und Ä. Liefert mit verd. SS. kein unverändertes Trinitrotoluol zurück. (Gazz. chim. ital. **45**. 348—62. 18/11. [3/9.] 1915. Rom. Chem. Lab. des Inst. für öffentliche Gesundheitspflege.) POSNER.

Karl Lederer, *Zur Kenntnis orthosubstituierter Xylyltellurverbindungen.* (Vgl. nachfolgendes Ref.) Aromatische Telluride, R_2Te, vereinigen sich leicht mit Cl, Br und J. Die Chloride, R_2TeCl_2, und die Bromide, R_2TeBr_2, lösen sich in W. mit saurer Rk. und gehen in die basischen Salze über, die von W. nicht weiter hydrolysiert werden u. aus genügend säurehaltigen Lsgg. wieder in Form von Dihalogenverbb. krystallisieren. Die basischen Salze verlieren beim Erhitzen W. und gehen in die basischen Anhydride, $R_2Te(Cl) \cdot O \cdot Te(Cl)R_2$, über. Dieses Verhalten zeigen, wie der Vf. früher (LIEBIGS Ann. **391**. 326; C. **1912**. II. 1541) gezeigt hat, die Phenyl- u. p-Tolylverbb., während die o-Tolylverbb. nur in der Form der Anhydride existieren. Der Vf. hat zwei weitere o-substituierte Telluride, das *Di-p-xylyltellurid* und *Di-m-xylyl-4-tellurid*, dargestellt. Beide Telluride verbinden sich mit Cl, Br und J zu krystallinischen Salzen. Die beiden Chloride lösen sich in W. mit saurer Rk.; es werden so Verbb. erhalten, deren Analysenwerte auf das basische Salz stimmen; diese basischen Salze werden aber von W. unter B. von Verbb. mit ge-

ringerem Chlorgehalt weiter hydrolysiert. Ähnlich verhalten sich die Dibromide; auch hier werden keine Substanzen erhalten, die sich mit neutraler Rk. in W. lösen. Die Dibromide geben mit NaOH die Oxyde, die sich im Gegensatz zu den früher beschriebenen Oxyden der Phenyl-, der o- u. p-Tolylverbb. in W. nur mit äußerst schwach alkal. Rk. lösen. — *Di-p-xylyltellurid*, $[(CH_3)_2C_6H_3]_2Te$. Aus p-Xylylmagnesiumbromid in Ä. mittels $TeBr_2$. Nadeln aus A., F. 72°; wl. in Methylalkohol und A., sonst ll. — Als Nebenprod. wird bei der Darst. des Tellurids *Di-p-xylyl* in Form eines angenehm riechenden Öles erhalten, während JACOBSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 2112) es als einen krystallinischen, bei 125° schm. Körper beschrieben hat. — *Di-p-xylyltelluroniumsalze. Dichlorid*, $[(CH_3)_2C_6H_3]_2TeCl_2$. Beim Einleiten von Cl in die äth. Lsg. des Tellurids. Nadeln (aus Chlf. + Methylalkohol), F. 197—198°; sll. in Bzl., Chlf., CS_2; wl. in A.; fast unl. in Bzn. u. PAe. — *Dibromid*, $C_{16}H_{18}TeBr_2$. Gelbe, chloroformhaltige Nadeln aus Chlf. + absol. A., F. 189—190°; sll. in Bzl., Chlf., CCl_4, CS_2; wl. in Bzn. u. A. — *Dijodid*, $C_{16}H_{18}TeJ_2$. Rotbraune Nadeln mit 1 Mol. Chlf. aus Chlf. + A.; rotbraune Nadeln aus Bzl. + Bzn., sintert von 156° an, schm. zwischen 161 u. 162°; sll. in Bzl., Chlf., CCl_4 und CS_2, wl. in Bzn. u. A., swl. in PAe. — *Di-p-xylyltelluroniumoxyd*, $[(CH_3)_2C_6H_3]_2TeO$. Aus dem Dibromid mittels wss. NaOH. Chloroformhaltige Nadeln aus Chlf. + Bzn., Krystallpulver aus Bzl., sintert von 223° an, F. 225—226°; l. in Bzl., Chlf., CS_2, swl. in Bzn. u. PAe. Ist in W. swl.; die wss. Lsg. reagiert äußerst schwach alkal.; aus dieser Lsg. scheidet sich das Oxyd in Nadeln aus. — Kocht man das Dichlorid mit W., so erhält man ein bei 227° schm. Krystallpulver, dessen Analysen Werte geben, die für das basische Chlorid, $C_{16}H_{18}Te(OH)Cl$, und auf dessen Anhydrid, $2C_{16}H_{18}Te(OH)Cl—H_2O$, stimmen. Beim Kochen mit W. geht diese Verb. in einen chlorärmeren, bei 210° schm. Körper über, der sich in W. abermals mit saurer Rk. löst. — Gibt man zu der wss. Lsg. des einmal aus W. umkrystallisierten Dichlorids KJ, so erhält man ein basisches Jodid als rotbraunes Pulver, das bei 50° sintert und gegen 70° schm. Es kann durch die Analyse nicht festgestellt werden, ob das Jodid in Form eines Hydrates, $C_{16}H_{18}Te(OH)J$, oder eines Anhydrids, $2C_{16}H_{18}Te(OH)J—H_2O$, vorliegt. — *Di-p-xylylmethyltelluroniumjodid*, $[(CH_3)_2C_6H_3]_2Te(CH_3)J$. Aus dem Tellurid und CH_3J. Krystalle, sintert bei 134°, schm. bei 137° unter Zerfall in die Komponenten. — *Pikrat*, $C_{23}H_{23}TeN_3O_7$. Nadeln aus A., Schuppen aus W., sintert von 166° an; F. 170°. — *$HgCl_2$-Doppelsalz des Di-p-xylyltellurids*, $C_{16}H_{18}Te \cdot HgCl_2$. Aus dem Tellurid in Ä. mittels wss. $HgCl_2$-Lsg. Säulen aus A.; schrumpft von 170° an zusammen, schm. zwischen 179 und 180°. — *$HgBr_2$-Doppelsalz*, $C_{16}H_{18}Te \cdot HgBr_2$. Nadeln aus A. oder Eg., schrumpft von 165° an zusammen, schm. zwischen 169 u. 170°. — *HgJ_2-Doppelsalz*, $C_{16}H_{18}Te \cdot HgJ_2$. Gelbe Nadeln (aus A.), sintert von 164° an; schm. zwischen 166 u. 167°. —



Di-m-xylyl-4-tellurid (s. nebenst. Formel). Aus dem as. m-Xylylmagnesiumbromid in Ä. mittels $TeBr_2$. Zur Reinigung führt man das Tellurid in das Dibromid über u. reduziert letzteres mit einer äth. Methylmagnesiumbromidlsg. Schwach gelbstichiges Öl, $Kp._{10}$ 202—203°. — *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $C_{16}H_{18}TeHgCl_2$. Krystalle aus Eg., sintert bei 98°, schm. bei 110°. — *$HgBr_2$-Doppelsalz*, $C_{16}H_{18}TeHgBr_2$. Pulver, sintert bei 95°, bildet gegen 99° ein Öl. — *HgJ_2-Doppelsalz*, $C_{16}H_{18}TeHgJ_2$. Gelbe Blättchen aus A., sintert von 102° an, schm. zwischen 107 u. 108°. — *Di-m-xylyltelluroniumsalze. Dichlorid*, $C_{16}H_{18}TeCl_2$. Säulen aus Chlf. + Methylalkohol, sintert von 185° an, schm. zwischen 187 u. 188°; l. in Bzl., Chlf., CS_2, wl. in Bzn. und A., fast unl. in PAe. — *Dibromid*, $C_{16}H_{18}TeBr_2$. Gelbe, prismatische, chloroformhaltige Säulen aus Chlf. + A.; verliert das Krystallchloroform bei 125°; sintert von 197° an; schm. zwischen 200 u. 201°; sll. beim Erwärmen in Bzl. u. CCl_4; l. in der Kälte in Chlf.

und CS_2, fast unl. in Bzn., PAe. und A. — *Dijodid*, $C_{16}H_{18}TeJ_2$. Rubinrote, vierseitige Säulen aus Bzl. + absol. Ä., beginnt bei 179° zu sintern, schm. zwischen 181 u. 182°; ll. in Bzl., l. in Chlf. u. CS_2, swl. in Bzn., Ä., A., fast unl. in PAe. — *Di-m-xylyl-4-telluroniumoxyd*, $C_{16}H_{18}TeO$. Krystalle aus Chlf. + Bzn., sintert von 212° an; schm. zwischen 216 u. 217°; ll. beim Erwärmen in Bzl. und in A., l. in der Kälte in Chlf. und CS_2, swl. in W. mit sehr schwach alkal. Rk.; fast unl. in Bzn. — Erhitzt man das Dichlorid mit W., so erhält man ein *basisches Chlorid*, das in Nadeln vom F. 239—240° krystallisiert. Seine Analysenwerte sprechen für das Anhydrid $2C_{16}H_{18}Te(OH)Cl—H_2O$. Diese Substanz geht beim Lösen in h. W. in eine chlorärmere Verb. über, die ein weißes, bei 229—230° schm. Pulver darstellt und sich in W. wiederum mit saurer Rk. löst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 334—44. 12/2. 1916. [31/12. 1915.] Brüssel.) SCHMIDT.

Karl Lederer, *Zur Kenntnis der Mesityltellurverbindungen.* (Vgl. das vorhergehende Ref.) Der Vf. hat das *Dimesityltellurid* dargestellt, in welchem ein di-o-substituiertes Tellurid vorliegt. Es verbindet sich mit Cl, Br und J zu krystallinischen Salzen; das Dibromid setzt sich mit NaOH nur schwer um, geht aber auf Zusatz von NH_3 sehr leicht in das Oxyd über. Das Oxyd löst sich in W. mit neutraler Rk. Das Dichlorid löst sich in W. mit saurer Rk.; auch hier wird kein in W. mit neutraler Rk. l. Salz erhalten; ähnlich verhält sich das Dibromid. Dagegen läßt sich ein basisches Jodid gewinnen, dessen Analysenwerte mit den für das Anhydrid berechneten Werten übereinstimmen. — *Dimesityltellurid*, $[(CH_3)_3C_6H_2]_2Te$. Aus Mesitylmagnesiumbromid in Ä. mittels $TeBr_2$. Krystalle aus A., erweicht bei 123°, ist bei 129° geschmolzen; sll. in Bzl., Chlf., CS_2, CCl_4, Lg., Bzn., PAe.; weniger l. in Ä., swl. in A. Verbindet sich weder mit CH_3J, noch mit Quecksilberdihalogeniden. — *Dimesityltelluroniumsalze. Dichlorid*, $[(CH_3)_3C_6H_2]\cdot TeCl_2$. Nadeln aus Bzn. + A., sintert von 177° an, schm. zwischen 178 u. 179°; sll. in Bzl. und Chlf., l. in Bzn. und Ä., swl. in A. und PAe. — *Dibromid*, $C_{18}H_{22}TeBr_2$. Gelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 205—206° (Zers.); l. in Bzl., Chlf., CS_2; ll. in w. CCl_4, wl. in PAe., A., Ä. — *Dijodid*, $C_{18}H_{22}TeJ_2$. Vierseitige, tiefdunkelrote, fast schwarze Säulen aus Ä.; wird aus Lg. umkrystallisiert; sintert bei raschem Erhitzen von 108° an, schm. bei 111°; sll. in Bzl., Chlf., CS_2, CCl_4, wl. in Bzn., Ä. — *Dimesityltelluroniumoxyd*, $C_{18}H_{22}TeO$. Aus dem Dibromid in w. W. auf Zusatz von NaOH und NH_3. Säulen aus Bzn., sintert von 202° an, schm. zwischen 204° und 205°; ll. in Bzl., Chlf., CCl_4, A., CS_2, wl. in Lg., PAe., Bzn. — Kocht man das Dichlorid mit W., so erhält man eine weiße, gegen 237° schm. Substanz, die bei Umlösen aus h. W. ein weißes, gegen 220° schm. Pulver liefert. Die Chlorbest. dieses Prod. zeigt, daß die Hydrolyse über das basische Salz hinausgeht. — Gibt man KJ zu einer wss. Lsg. des einmal aus W. umkrystallisierten Dichlorids, so erhält man das *Anhydrid des basischen Jodids*, $2C_{18}H_{22}Te(OH)J—H_2O$, als gelben Nd., der von 93° an zusammenschrumpft und bei 100° schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 345—49. 12/2. 1916. [31/12. 1915.] Brüssel.) SCHMIDT.

Karl Lederer, *Vorläufige Mitteilung über gemischte Bleitetraaryl.* (Vgl. GRÜTTNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 3263; C. **1915**. I. 198.) Das *Diphenyldi-o-tolylblei*, $(C_6H_5)_2Pb(C_6H_4\cdot CH_3)_2$, wird durch Umsetzung von o-Tolylmagnesiumbromid in absol. Ä. mit Diphenylbleijodid erhalten. Es krystallisiert aus A. in Nadeln, sintert von 129° an, schm. zwischen 134 und 135° und ist in Bzl., Chlf. und Ligroin sll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 349—50. 12/2. 1916. [31/12. 1915.] Brüssel.) SCHMIDT.

Frédéric Reverdin und **J. Lokietek**, *Über das m-Phenetidin und einige seiner Derivate.* (Vgl. S. 94.) Zur Darst. des *m-Phenetidins* löst man 150 g Acetyl-

m-aminophenol und 48 g NaOH in 400 ccm A., setzt unter Kühlen und Schütteln 150 g C_2H_5Br hinzu und erhitzt 2 Stdn. am Rückflußkühler. Aus der filtrierten Reaktionsflüssigkeit wird das Acetyl-m-phenetidin durch W. gefällt; grauweiße Blättchen aus 60%ig. A., F. 96—97°. Man verseift das Acetyl-m-phenetidin durch Erhitzen mit 35%ig. HCl, macht alkal. und destilliert das m-Phenetidin im Wasserdampfstrom über. Farblose, sich am Licht und an der Luft allmählich bräunende Fl. von wenig hervortretendem Geruch, Kp. 248°. Chlorhydrat, farblose Blättchen, ll. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, swl. in Ä. u. Lg. Pikrat, $C_{14}H_{14}O_8N_4$, gelbe Nadeln, l. in h. W., wl. in k. W., ll. in A., Ä., Bzl., Aceton, F. 158°. — Formyl-m-phenetidin, $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COH$, graublaue Verb., F. 52°, wl. in W. und Lg., ll. in A., Ä., Bzl., Aceton. — Benzoyl-m-phenetidin, $C_{15}H_{15}O_2N = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln aus A., F. 103°, wl. in Wasser, A., Ä., Lg., ll. in Bzl. und Aceton. — Toluol-p-sulfonyl-m-phenetidin, $C_{15}H_{17}O_3NS = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, gelblichweiße Blättchen aus Lg., F. 157°, ll. in W., A., Aceton, wl. in Lg. — Toluol-o-nitro-p-sulfonyl-m-phenetidin, $C_{15}H_{16}O_5N_2S = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. Nadeln aus Eg., F. 88°, wl. in W., Lg., Ä., ll. in A., Bzl., Aceton. — *Äthoxy-1-dinitro-2',4'-diphenylamin-3*, $C_{14}H_{13}O_5N_3 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, orangegelbe Krystalle, F. 151°, ll. in Aceton und Bzl., l. in h. A., wl. in Lg. und Ä.

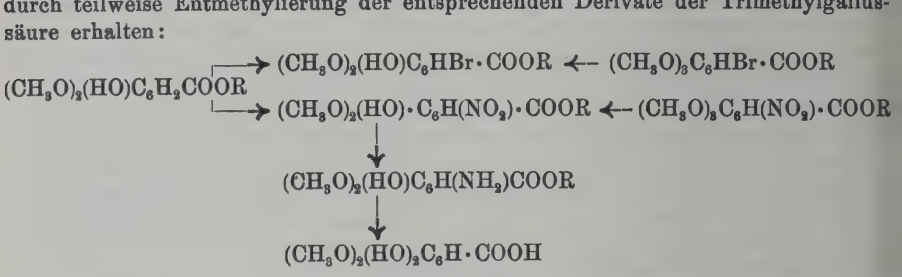
Farbstoff aus der Diazoverb. des m-Phenetidins und β-Naphthol, $C_{18}H_{15}O_2N_2$, rote Nadeln aus Eg., F. 107°; das Na-Salz ist in k. W. unl., in h. W. wl. — Der Farbstoff aus der Diazoverb. des m-Phenetidins und Salicylsäure färbt Wolle hellgelb, derjenige aus Resorcin rötlichbraun, derjenige aus Naphthionsäure orangerot, derjenige aus Naphtholsulfosäure-1,4 rot. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 406 bis 409. 5.—20/11. [Sept.] 1915. Genf. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

D. E. Tsakalotos und **S. Horsch**, *Untersuchungen über das Aspirin.* III. *Anomalien der Zersetzung des Aspirins durch Wasser.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 743; C. **1915**. I. 1115.) Die aus den bei der Zers. des Aspirins durch W. bei gewöhnlicher Temp. erhaltenen Werten nach der Formel:

$$\frac{\text{Log}\,(A - a_o) - \text{Log}\,(A - a_t)}{0{,}4343\,t} = K$$

berechnete Konstante K der Reaktionsgeschwindigkeit schwankt zwischen 0,0000412 und 0,0000157 u. geht bei t = 4293 u. 31953 Minuten durch 2 Minima. a_t gibt den Titer des Reaktionsgemisches bei der Zeit t, a_0 den anfänglichen Titer, A den äußersten Titer u. K die Konstante der Rkk. erster Ordnung an. Diese Anomalie tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Änderung der Konzentration ΔC als Funktion der Änderung der Zeit Δt berechnet. Wegen der Langsamkeit der Zers. des Aspirins bei gewöhnlicher Temp. hatten Vff. ihre Verss. nicht im Thermostaten machen können. Um dem Einwand, daß die beobachteten Anomalien durch Temperaturschwankungen verursacht worden seien, zu begegnen, haben Vff. ihre Verss. bei konstanten Tempp. (50, 60, 23°) wiederholt und dabei wiederum zwei Minima beobachtet. Bei 50° liegen die Minima von $\Delta C/\Delta t$ bei etwa 130 u. 309 Min., bei 60° bei etwa 88 u. 505 Min. Ferner haben Vff. die elektrische Leitfähigkeit der etwa 1,1‰ig. wss. Aspirinlsgg. bei 50° gemessen. Auch hier zeigten die Werte für $\Delta C/\Delta t$ Minima, von denen zwei, bei etwa 150 u. 323 Min., den obigen entsprechen. — Die Zers. des Aspirins durch W. ist eine sehr komplizierte Rk. Zum größten Teil sind die Anomalien (Minima) dieser Rk. wahrscheinlich auf die katalytische Wrkg. der H- u. OH-Ionen zurückzuführen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 401—6. 5.—20/11. 1915. Athen. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Marston Taylor Bogert und **Edward Plaut**, *Die Synthese einiger substituierter Syringasäuren.* In der Einleitung ist die gesamte Literatur über *Syringin* u. die *Syringasäure* zusammengestellt. Zu den angestellten Verss. ist die Syringasäure nach BOGERT und ISHAM (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 519; C. **1914**. I. 1566) aus Trimethylgallussäure hergestellt. Der Methylester sowie dessen Acetylderivat ist beschrieben. Die Monobrom- und Mononitroderivate sind aus Methylsyringat hergestellt, durch Reduktion des letzteren resultiert das Aminoderivat, aus welchem die Oxysyringasäure erhalten ist. Die Brom- u. Nitroderivate sind auch durch teilweise Entmethylierung der entsprechenden Derivate der Trimethylgallussäure erhalten:

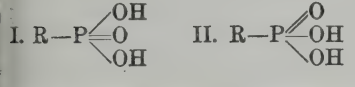


Experimenteller Teil. I. *Derivate der Trimethylgallussäure. Methyltrimethylgallat*, $(CH_3O)_3C_6H_2COOCH_3$. B. nach BOGERT u. Isham (l. c.), F. 84° (korr.) mit Wasserdampf flüchtig. — *Methylbromtrimethylgallat*, $(CH_3O)_3C_6HBr\cdot COOCH_3$. B. nach HAMBURG (Monatshefte f. Chemie **19**. 596; C. **99**. I. 425). Die Bromierung wird besser in Essigsäureanhydrid ausgeführt. Aus Ä. nahezu farblose, prismatische Krystalle vom F. 90° (korr.). — *Methylnitrotrimethylgallat*, $(CH_3O)_3C_6H(NO_2)\cdot COOCH_3$. 30 g Methyltrimethylgallat in 120 ccm Essigsäureanhydrid werden im Kältegemisch mit 21 ccm HNO_3 (1 ccm rauchende HNO_3 + 20 ccm konz. HNO_3) nitriert. Nach dem Einengen im Vakuum wird in W. gegossen. Aus Lg., F. 67,3° (korr.); l. in A. und Ä., unl. in W., hellgelbe, durchsichtige Prismen. — *Methylaminotrimethylgallat*, $(CH_3O)_3C_6H(NH_2)\cdot COOCH_3$. B. durch Reduktion der Nitroverb. mit Sn und HCl. F. des Hydrochlorids 168° (korr.) (HAMBURG, l. c. F. 167°). Der freie Ester hat den F. 41° (korr.).

II. *Derivate der Syringasäure. Syringasäure*, $(CH_3O)_2(3,5)(OH)(4)C_6H_2\cdot COOH(1)$. Die nach BOGERT und ISHAM (l. c.) hergestellte S. stellt farblose Krystalle vom F. 204° (korr.) dar; l. in Chlf., A. und h. W., wl. in k. W. — Das Hydrat des *Methylesters* hat den F. 83—84° (korr.). F. des freien Esters 106—107° (korr.), flüchtig mit Wasserdampf. — Der *Äthylester*, $C_{11}H_{14}O_5$, bildet aus verd. A. farblose Krystalle, F. 55,8° (korr.); l. in A. u. Ä., swl. in W. — *Isoamylester*, $C_{14}H_{20}O_5$. Aus A. kleine, farblose Nadeln, F. 101° (korr.). — *Methylacetylsyringat*, $(CH_3O)_2(CH_3COO)C_6H_2COOCH_3$. 5 g Methylsyringat werden mit 15 g Essigsäureanhydrid erwärmt. Aus A. farblose Krystalle vom F. 129° (korr.); l. in A. und Ä., wl. in Essigsäureanhydrid, unl. in W. — *Methylbromsyringat*, $(CH_3O)_2(HO)C_6HBr\cdot COOCH_3$. 10 g Ester in 100 ccm Essigsäureanhydrid werden bei 0° mit 12 g Brom in 60 ccm Anhydrid versetzt. Nach Einengen im Vakuum wird mit Ä. aufgenommen. Aus verd. A. farblose Krystalle, F. 89° (korr.), l. in A., Ä. und Bzl., unl. in k. W. Die gleiche Verb. resultiert durch Erwärmen von Methylbromtrimethylgallat mit konz. HBr (48%ig.) — *3,4-Dinitropyrogallol-2,6-dimethyläther*, $(CH_3O)_2(2,6)(HO)(1)C_6H(NO_2)_2(3,4)$. B. durch Einw. von konz. HNO_3 auf Syringasäure in Eg. unter guter Kühlung. Hellgelbe Krystalle, F. 154° (korr.); unl. in W., l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Alkalien. — *Methylnitrosyringat*, $(CH_3O)_2(HO)C_6H(NO_2)\cdot COOCH_3$. 18 g Methylsyringat in 100 ccm Essigsäureanhydrid werden bei —5° mit 18 ccm HNO_3 (konz.), die wenig rauchende S. enthält, vermischt. Aus Bzl. oder

absol. A. hellgelbe, durchsichtige Krystalle, F. 68,3° (korr.). Die gleiche Verb. resultiert auch durch Erwärmen von Methylnitrotrimethylgallat mit konz. HBr (48%ig.) — In analoger Weise resultiert *Äthylnitrosyringat*, $C_{11}H_{13}O_7N$. Aus Lg. fast farblose, seidige Nadeln. F. 74° (korr.); löslich in A., Ä., Lg. und Bzl., unlöslich in W. — *Methylaminosyringat*, $(CH_3O)_2(HO)C_6H(NH_2)COOCH_3$. Bildung durch Reduktion des Methylnitrosyringats mit Sn u. HCl. Das *Hydrochlorid* stellt farblose Nadeln dar. F. 192° (korr.); löslich in Wasser, unlöslich in den neutralen organischen Lösungsmitteln. Mit wss. NH_4OH resultiert der freie Ester. Aus verd. A. im Dunkeln farblose Krystalle vom F. 110° (korr.); sehr lichtempfindlich. — Die *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{17}O_7N$, ergibt aus A. große, farblose Krystalle vom F. 139,9°; l. in A. oder Ä. — *2,4-Dioxy-3,5-dimethoxybenzoesäure* (2,3,4,5-Tetraoxybenzoesäure, 3,5-dimethyläther), $C_9H_{10}O_6 = (CH_3O)_2(HO)_2C_6H \cdot COOH$. B. durch Lösen von 5 g Methylaminosyringathydrochlorid in 10 ccm konz. H_2SO_4 u. 50 ccm W. u. Diazotieren mit 10 g $NaNO_2$ in 50 ccm W. Es wird 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach Zusatz von etwas Eg. wird filtriert und der Nd. bei 104—108° getrocknet. L. in A. und Bzl., hellgelbe Krystalle vom F. 165° (unter Zers.). Mit $FeCl_3$ in Lsg. tiefe Braunfärbung. — *Diacetylverb.*, $C_{13}H_{14}O_8$. Kleine, farblose Krystalle, Zersetzungspunkt 162°; l. in A., unl. in W. und verd. SS. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2723—33. Dezember [14/10.] 1915. New York. Columbia Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Francis D. Dodge, *Isopulegolphosphinsäure*. Die bei der Einw. von P_2O_5 auf *Citronellal* sich bildende krystallinische S. (vgl. Amer. Chem. Journ. **12**. 553; C. **91**. I. 88) ist näher untersucht. Die *Citronellalphosphorsäure* der Zus. $C_{10}H_{19}PO_4$ stellt eine starke monobasische S. dar, die eine Reihe von Salzen bildet. Die S. ist swl. in W., ll. in A. und Chlf., F. 181—182°. Aus A. große, durchsichtige Platten. *K-Salz*, $C_{10}H_{18}PO_4K \cdot 3H_2O$. Große, durchsichtige Platten. Das *Na-Salz* stellt ebenfalls große Platten dar. Die Alkalisalze sind ziemlich stabil. — Das Mg-Salz ist in W. ll., das Ca-Salz weniger l., es krystallisiert gut aus h. W. Das Ag-Salz zeigt u. Mk. charakteristische Formen. Durch trockene Dest. des Natriumsalzes erhält man *Isopulegol*, charakterisiert durch die Oxydation zu Isopulegon (Semicarbazon F. 171°). Demnach ist durch Einw. von P_2O_5 auf Citronellal Ringschluß eingetreten, u. die gebildete Säure als *Isopulegolphosphinsäure* anzusprechen. Die PO_3-Gruppe ist direkt an C gebunden, da weder durch Alkalien, noch SS. eine Hydrolyse erreicht wird. Der Verb. kommt die Konstitution I. oder II. zu. Die S. ist monobasisch, da die Herst. eines Dikaliumsalzes nicht gelungen ist. Die Phosphorsäure erleidet keine Einw. durch Essigsäureanhydrid, Chromsäure oder Permanganat, so daß das V. von OH-Gruppen, mit Ausnahme tertiärer, unwahrscheinlich ist. Eine Ketogruppe ist ebenfalls nicht vorhanden. Die S. verhält sich gesättigt gegen Brom und Permanganat. Die Stellung der Phosphingruppe ist unbekannt. Die B. der S. ist eine charakteristische Rk. für Citronellal. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2756—61. Dez. [13/9.] 1915. Bayonne, N. Y. Lab. of the DODGE und OLCOTT Co.) STEINHORST.



Paul Bary, *Über die Lösungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten in Kautschuk.* Vf. hat das Aufquellen von Kautschuk in verschiedenen Fll. mit der Lsg. der Salze, insbesondere in bezug auf die Lösungsgeschwindigkeit, verglichen, wobei er die von G. FLUSIN (Diss. Grenoble 1907) gefundenen Werte über das Aufquellen eines vulkanisierten Kautschuks seinen Berechnungen zugrunde legte. Die FLUSINschen Werte wurden in Gewichte p der in einer Gewichtseinheit der Lösung (Gallerte) gel. Fl. umgerechnet. Wird die Zeit t in Minuten ausgedrückt, so lassen sich die FLUSINschen Werte genau durch die Formel: $p - tp_1/A + t$ wiedergeben,

in welcher der Koeffizient A von den Versuchsbedingungen und insbesondere von der Dicke der verwendeten Kautschukscheibe abhängig ist, u. p_s gleich dem Wert p des Sättigungszustandes ist. Für die Lsgg. von CS_2 in Kautschuk ergaben sich folgende Werte:

Minuten	1	5	15	30	60	180	1440
Volumen in ccm	64,9	233	445	602	724	778	811
p gefunden	0,456	0,751	0,852	0,885	0,904	0,910	0,913
p berechnet	0,436	0,751	0,853	0,883	0,900	0,910	0,915.

Die Berechnung erfolgte nach der Formel: $p = 0{,}916\, t/1{,}1 + t$. Bei den Werten für 1 Minute sind die Unterschiede zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen auch bei anderen Fll. als CS_2 größer, was auf die verschiedene Löslichkeit der im Kautschuk enthaltenen Beimengungen in den Fll. zurückzuführen sein dürfte.

Die Umrechnung der FLUSINschen Werte für die anderen Fll. lieferte folgende Zahlen:

	A	p_s		A	p_s
Chlf.	1,7	0,940	Nitrobenzol	44,6	0,639
Toluol	3,6	0,870	Äthylacetat	93,7	0,244
Ä.	4,13	0,718	Aceton	226	0,123
Bzl.	4,1	0,840	Eg.	431	0,149
Xylol	4,5	0,849	Amylalkohol	1002	0,107
PAe.	6,36	0,763	A.	508,7	0,0267
Benzylchlorid	19,0	0,841	Methylalkohol	1856	0,0366
Terpentinöl	31,2	0,848	W.	3830	0,0180

Aus der ersten Formel, welche t als Funktion von p ergibt, läßt sich leicht die Lösungsgeschwindigkeit $v = dp/dt$ ableiten; man erhält so $v = B(p_s - p)^2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 589—91. [15/11.* 1915.].) DÜSTERBEHN.

A. Cruto, *Acenaphthenchinonarylhydrazone.* Während v. AUWERS (LIEBIGS Ann. **378**. 251; C. **1911**. I. 488) das N-Methyl- und das N-Benzoylderivat des *Acenaphthenchinonphenylhydrazons* nicht durch direkte Methylierung oder Benzoylierung erhalten konnte, ist dies dem Vf. bezüglich des N-Methylderivats gelungen. Dies beweist, daß der Ausgangskörper ein Phenylhydrazon und nicht eine Oxyazoverb. ist. Außerdem hat Vf. noch einige neue Arylhydrazone dieser Reihe dargestellt und methyliert.

I. $C_{10}H_6\begin{cases} C:N\cdot N(R)R' \\ | \\ C:O \end{cases}$

Acenaphthenchinonphenylhydrazon (I. R = H, R′ = C_6H_5). Aus Acenaphthenchinon und Phenylhydrazinhydrochlorid in Eg. Goldgelbe Blättchen, F. 177—178°, zll. in A., Ä., Lg., zwl. in Eg. Konz. H_2SO_4 löst mit weinroter Farbe. Wird beim Kochen mit starker Salzsäure und A. nur sehr langsam hydrolysiert. Läßt sich nicht direkt benzoylieren, liefert aber mit Dimethylsulfat und Alkali *Acenaphthenchinonmethylphenylhydrazon*, $C_{19}H_{14}ON_2$ (I. R = CH_3, R′ = C_6H_5). Rote Nadeln aus A., F. 114°. Mit roter Farbe l. in konz. Schwefelsäure u. in Salzsäure. Wird beim Kochen mit starker Salzsäure bei Ggw. von A. leicht hydrolysiert. — *Acenaphthenchinon-o-tolylhydrazon*, $C_{19}H_{14}ON_2$ (I. R = H, R′ = $C_6H_4\cdot CH_3$). Rote Nadeln aus Eg., F. 175°, zll. in Eg., zwl. in A., swl. in Ä. und Lg. Intensiv blau l. in konz. H_2SO_4. — *Acenaphthenchinon-m-tolylhydrazon* (I. R = H, R′ = $C_6H_4\cdot CH_3$). Gelbe Prismen aus Eg., F. 134°; rot l. in konz. H_2SO_4. — *Acenaphthenchinon-p-tolylhydrazon*, $C_{19}H_{14}ON_2$ (I. R = H, R′ = $C_6H_4\cdot CH_3$). Orangerote Krystalle aus

Eg., F. 163°. — *Acenaphthenchinon-as-m-xylylhydrazon*, $C_{20}H_{16}ON_2$ [I. R = H, R′ = $C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$]. Rubinrote Prismen, F. 183°, sll. in Eg. und Chlf., zwl. in A. u. Lg. Braunrot l. in konz. H_2SO_4. — *Acenaphthenchinonmethyl-as-m-xylylhydrazon* [I. R = CH_3, R′ = $C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$]. Rote Prismen aus Eg., F. 157°, zwl. in A. — *Acenaphthenchinonpseudocumylhydrazon*, $C_{21}H_{18}ON_2$ [I. R = H, R′ = $C_6H_2(CH_3)_3^{2,4,5}$]. Rote Nadeln, F. 292°, ll. in Eg., wl. in A., Ä. und Lg.; rot l. in konz. H_2SO_4. — *Acenaphthenchinon-o-anisylhydrazon*, $C_{19}H_{14}ON_2$ (I. R = H, R′ = $C_6H_4OCH_3$). Aus Acenaphthenchinon und Anisylhydrazinchlorostannat in Eg. Dunkelrote Prismen aus Eg., F. 218°; intensiv blau l. in konz. H_2SO_4. — *Acenaphthenchinon-p-anisylhydrazon* (I. R = H, R′ = $C_6H_4OCH_3$). Granatrote Nädelchen aus Eg., F. 157°; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe und intensiv blauer Fluorescenz. — *Acenaphthenchinon-p-phenetylhydrazon*, $C_{30}H_{16}ON_2$ (I. R = H, R′ = $C_6H_4 \cdot OC_2H_5$). Rote Nädelchen, F. 151°, sll. in Eg., wl. in A. u. Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe und intensiv blauer Fluorescenz. — *Acenaphthenchinon-p-bromphenylhydrazon*, $C_{18}H_{11}ON_2Br$ (I. R = H, R′ = C_6H_4Br). Gelbe Nadeln, F. 193°; sll. in Toluol, wl. in Eg., A., Chlf., swl. in Ä.; rubinrot l. in konz. H_2SO_4. — *Acenaphthenchinonmethyl-p-bromphenylhydrazon* (I. R = CH_3, R′ = C_6H_4Br). Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat und Alkali. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 143°, sll. in A. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 329—35. 18/11. [29/7.] 1915. Turin. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

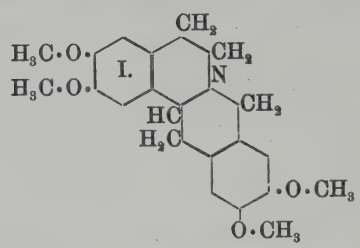
Em. Bourquelot und **A. Aubry**, *Über die Wirksamkeit der anderen, im Emulsin enthaltenen Enzyme im Verlaufe der biochemischen Synthese der β-Alkylglucoside durch die β-Glucosidase.* Das Mandelemulsin enthält bekanntlich außer der β-Glucosidase ein Gemisch von Lactase, β-Galaktosidase, Gentiobiase und Cellobiase oder Cellase. Während nun die Lactase und β-Galaktosidase ohne Einfluß auf die biochemische Synthese der β-Alkylglucoside sind, wäre es möglich, daß die Gentiobiase und Cellobiase gleichzeitig ihre spezifische Wrkg. auf die Glucose ausüben könnten. Die in dieser Richtung von den Vff. unternommenen Verss. haben in der Tat ergeben, daß die genannten Hexobiasen gleichzeitig mit der β-Glucosidase auf die alkoh. Glucoselsgg. einwirken. Die Stärke dieser Wrkg. hängt von dem wechselseitigen Verhältnis von W. und Glucose in diesen Lsgg. ab, während der A. ohne Einfluß auf das erreichbare Gleichgewicht ist. So krystallisierte z. B. bei einem Vers. zur Glucosidifizierung von Glykol durch Emulsin in Ggw. einer großen Glucosemenge als erstes Prod. Gentiobiose aus. Es ist also bei der Glucosidifizierung der Alkohole, besonders der mehrwertigen Alkohole, deren Glucoside schwer krystallisieren, von Interesse, mit Gemischen zu arbeiten, in welchen das Verhältnis von Glucose zum Gesamtvolumen von W. + Glucose 15—20 g pro 100 ccm nicht übersteigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 463—66. [18/10.* 1915].)

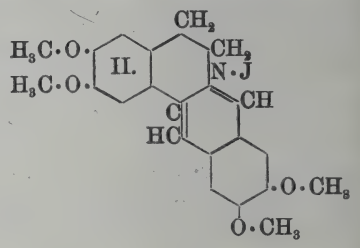
DÜSTERBEHN.

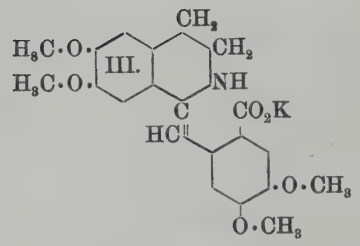
Amé Pictet und **Tsan Quo Chou**, *Über die Einwirkung von Methylal auf Tetrahydropapaverin.* Das Tetrahydropapaverin kondensiert sich mit Methylal in Ggw. von HCl zu einer Verb. $C_{21}H_{25}O_4N$. Da diese bei der Oxydation als einziges Prod. m-Hemipinsäure und bei der Methylierung ein Derivat des Coralydins (vgl. PICTET, MALINOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2688; C. **1913**. II. 1586) gibt, so kommt ihr die Formel I. zu. Sie wird als *Norcoralydin* bezeichnet.

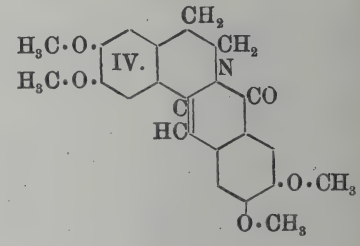
Norcoralydin (I.). Aus salzsaurem Tetrahydropapaverin in verd. HCl (D. 1,06) mittels Methylal auf dem Wasserbade. Blättchen aus verd. A., F. 157—158°; wl. in Bzl., Aceton, Essigester; ll. in A., sll. in Chlf. Die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen braunrot. Die trockene Base färbt sich an der Luft gelb, ebenso die neutralen wss. Lsgg. der Salze. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ unter den von PICTET und MALINOWSKI für das Coralydin angegebenen

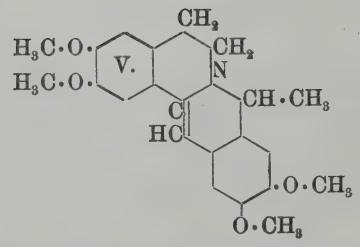
Bedingungen m-Hemipinsäure. — *HCl-Salz.* Nadeln aus HCl, F. 215°. — *Pikrat.* Gelbe Nadeln aus A., F. 138°; wl. in W.; färbt sich an der Luft rot. — *$PtCl_4$-Salz.* Orangerote Prismen aus A., schwärzt sich beim Erhitzen und schmilzt bei etwa 231°; fast unl. in W. — *$HgCl_2$-Salz.* Gelber Nd., F. 158°. — Erwärmt man das Norcoralydin mit alkoh. Jodlsg. im Rohr auf 100°, so erhält man das *Jodid des Dehydronorcoralydins* (II.); gelbe Krystalle aus 40%ig. Essigsäure, F. 252,5°; fast unl. in W., swl. in A., ll. in Essigsäure. — *Nitrat*, $C_{21}H_{22}O_7N_2$. Gelbe Prismen aus W., F. 261°. — *Chlorid.* Gelbe Nadeln, F. 220°. — *Pikrat.* Gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 255°; unl. in Bzl.; wl. in W. und A. — Setzt man das Chlorid in wss. Lsg. mit Ag_2O um, so erhält man eine Lsg. der freien quaternären Base.

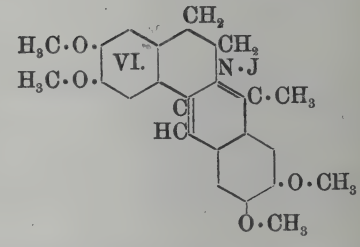












Die stark alkal. Lsg. hinterläßt beim Eindampfen einen amorphen Rückstand, dessen alkoh. Lsg. auf Zusatz von Ä. einen amorphen, bei etwa 175° schm. Körper liefert. Ähnlich dem Berberin bildet das *Dehydronorcoralydin* mit Chlf. u. Aceton feste Verbb., die man aus dem Nitrat durch Suspension in den Lösungsmitteln u. durch Zugabe von konz. KOH erhält. Die Chloroformverb. bildet gelbe Nadeln vom F. 215°, die Acetonverb. dunkelgelbe Nadeln vom F. 150°. — Beim Übergießen des Dehydronorcoralydinchlorids oder -nitrats mit KOH erhält man zunächst eine klare, rötliche Lsg. Nach einigem Stehen oder nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich eine braungefärbte, pulverige Base aus, die in rohem Zustande bei etwa 195° schm. und ein in gelben, bei 212° schm. Nadeln krystallisierendes Chlorhydrat bildet. Aus der von dem Nd. abfiltrierten Lsg., die das Kaliumsalz III. enthält, wird durch SS. das *Oxydehydronorcoralydin* (IV.) gefällt. Gelbe Prismen aus Bzl. oder Xylol, F. 190°; ll. in Eg., wl. in sd. A., unl. in PAe.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit HNO_3 violett. — Kocht man das Dehydro-

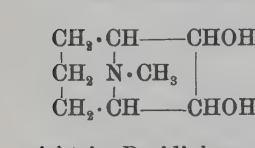
norcoralydinjodid mit einer äth. Methylmagnesiumjodidlsg. und schüttelt die äth. Lsg. mit HCl, so erhält man ein krystallisiertes Chlorhydrat (F. 120°) und daraus durch Na_2CO_3 eine gelbe, aus Methylalkohol krystallisierende und bei etwa 180° schm. Base (V.). Diese gibt mit alkoh. Jodlsg. das von PICTET und MALINOWSKI beschriebene *Jodid des Dehydronorcoralydins* (VI.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 370—76. 12/2. 1916. [30/12. 1915.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Amé Pictet und **Tsan Quo Chou**, *Bildung von Pyridin- und Isochinolinbasen aus Casein.* Nach PICTET (Arch. der Pharm. **244**. 389; C. **1906**. II. 1574) sind die Alkaloide als stickstoffhaltige Überbleibsel des pflanzlichen Stoffwechsels zu betrachten u. entstehen beim Zerfall von komplizierter zusammengesetzten Stoffen, besonders von Proteinkörpern. Da aber viele Alkaloide den sechsgliedrigen Ring des Pyridins (bezw. Chinolins oder Isochinolins) enthalten, der sich im Molekül der Eiweißkörper nicht auffinden läßt, so wurde die weitere Hypothese aufgestellt, daß dieser Ring erst nachträglich gebildet wird, und zwar durch Kondensation der primär auftretenden Zerfallsprodd. mit anderen in den pflanzlichen Geweben sich vorfindenden Substanzen, insbesondere mit dem in den grünen Teilen sich fortwährend bildenden Formaldehyd. Um diese Auffassung zu stützen, haben die Vff. untersucht, ob man durch Säurehydrolyse eines Eiweißstoffes in Ggw. von Formaldehyd zu Körpern mit sechsgliedrigen, stickstoffhaltigen Ringen gelangen kann. Zu diesem Zwecke wird Casein mit HCl (D. 1,19) unter allmählichem Hinzufügen von Methylal auf dem Wasserbade erwärmt. Da Methylal durch die Salzsäure in Formaldehyd und Methylalkohol gespalten wird, so erfolgt die Hydrolyse, ähnlich wie bei der lebenden Pflanze, in Ggw. einer fortwährenden Quelle von Formaldehyd. Das Reaktionsprod. ist sehr komplizierter Natur. Um in dem erhaltenen Gemenge Verbb. mit sechsgliedrigem, stickstoffhaltigem Ringe nachzuweisen, wird das Reaktionsprod. eingedampft und der Rückstand mit gebranntem Kalk destilliert. Hierdurch sollen Carboxyl-, bezw. Hydroxylgruppen, sowie gewisse Seitenketten abgespalten werden, die vorhandenen stickstoffhaltigen Kerne aber unverändert bleiben. Das überdestillierende Öl wird mit HCl behandelt, worin es sich fast vollständig löst. In der Lsg. lassen sich primäre, sekundäre und tertiäre Basen nachweisen. Letztere wurden mittels $NaNO_2$ von den anderen befreit, wieder in Freiheit gesetzt und fraktioniert. Aus den Fraktionen werden die Basen in Form ihrer Pikrate isoliert und getrennt. Nur bei zwei Fraktionen ist ihre Menge groß genug, um die Wiedergewinnung der freien Basen zu gestatten. In allen anderen Fällen werden die Basen durch die Pikrate und einige andere Salze identifiziert. In der Fraktion 105—120° wird *Pyridin* nachgewiesen. Fraktion 140—180° enthält *2,6-Dimethylpyridin* und eine *Base* C_7H_9N, die vielleicht ein bicyclisches, nach Art des Chinuclidins gebautes Ringsystem enthält. Fraktion 220—250° besteht fast ausschließlich aus *Isochinolin*. Fraktion 250—260° enthält neben Isochinolin *4-Methylisochinolin*. Neben letzterem läßt sich in der Fraktion 260—270° eine *Base* $C_{11}H_{11}N$ nachweisen, in der wahrscheinlich ein Äthyl- oder Dimethylisochinolin vorliegt. Fraktion 270—280° gibt eine *Base* $C_{12}H_{13}N$, die ein Homologes der drei vorhergehenden zu sein scheint. — *Base* C_7H_9N. Die Base wird durch $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. sofort oxydiert. — *Pikrat*, $C_7H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus Aceton; F. 238°; wl. in sd. A. — *$AuCl_3$-Salz.* Hellgelbe Nadeln aus verd. HCl; F. 225°; fast unl. in W. — *$HgCl_2$-Salz.* Nadeln (aus W.), F. 235°. — *$PtCl_4$-Salz.* Rotgelbe Krystalle aus konz. HCl; zers. sich bei etwa 285°. — *Base* $C_{11}H_{11}N$. *Pikrat*, $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 240°. — *$PtCl_4$-Salz.* Orangegelbe Nadeln aus verd. HCl, schm. oberhalb 300°. — *$AuCl_3$-Doppelsalz.* Rötlichgelbe Prismen aus verd. HCl; F. ca. 195°. — *Base* $C_{12}H_{13}N$. *Pikrat*, $C_{12}H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen aus A., F. 185°; sll.

in Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 376—81. 12/2. 1916. [30/12. 1915.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Ernst Schmidt, *Über das Scopolin.* (Forts. von Arch. der Pharm. **247**. 79; C. **1909**. I. 862; vgl. auch S. 299.) Cu-Salz der *N-Methyl-α,α'-piperidindicarbonsäure*, $C_8H_{11}O_4NCu \cdot 5H_2O$, tiefblaue, in W. nur mäßig l., feine Nadeln, die an der Luft etwas verwittern, bei 100° 4 Mol., bei 150° das letzte Mol. Krystallwasser verlieren. Das Salz, $C_8H_{11}O_4NCu \cdot H_2O$, nimmt an der Luft kein W. wieder auf, es ist noch dunkler blau gefärbt als das 5 Mol. W. enthaltende Salz, während das wasserfreie Salz blaugrün erscheint. Die wss. Lsg. des Cu-Salzes wird durch H_2S in der Kälte nur braun gefärbt, aber nicht gefällt, während in der Siedehitze Zerlegung unter Abscheidung von Schwefelkupfer erfolgt. Die auf diese Weise aus dem Cu-Salz gewonnene freie S., $C_8H_{13}O_4N \cdot H_2O$, ist ll. in h. W. und h. A., mäßig l. in k. W. und k. A., kaum l. in Ä., verliert bei 100° nicht an Gewicht. Wird diese S. bis zum Aufhören der CO_2-Entw. auf 220° erhitzt und der Rückstand aus sd. W. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, so resultieren farblose, säulenförmige Krystalle einer anscheinend einbasischen S., welche bei 240 bis 250° sintert und bei 258° unter Aufschäumen schm., in k. W. mäßig l., in A. wl. ist. $C_8H_{13}O_4N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$, gelbe, großblätterige oder tafelförmige, durchsichtige Krystalle, welche lufttrocken oder wasserfrei keinen scharfen F. zeigen, in W. ll. sind und im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei und matt werden. Der Dimethylester der N-Methyl-α,α'-piperidindicarbonsäure ist eine in W. wl. Fl., welche mit Pikrinsäure und $AuCl_3$ ölige Ndd. liefert. Das Jodmethylat dieses Dimethylesters, $C_6H_{11}N(COOCH_3)_2 \cdot CH_3J$, krystallisiert aus W. in farblosen, prismatischen Krystallen mit charakteristischer dachförmiger Abstufung, F. 175—176°, ll. in W., etwas schwerer in A. $C_6H_{11}N(COOCH_3)_2 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, mattgelbe, durchscheinende, aus kleinen Kryställchen bestehende Krusten, F. 124—125°.

Nach diesen Beobachtungen kommt dem *Hydroscopolin* ohne Zweifel die nebenstehende Formel zu. Da das Scopolin, wie bereits erwähnt, bei der Oxydation mit Chromsäure und H_2SO_4 bei Wasserbadtemp. Pyridinmethylsulfat liefert, so ist anzunehmen, daß die im Mol. des Scopolins enthaltene OH-Gruppe, ebenso wie das zweite, morpholinartig gebundene O-Atom, nicht im Pyridinkern enthalten, sondern an je eines der beiden übrigen Kohlenstoffatome gebunden ist. Es würde dann nur noch die Frage zu entscheiden sein, mit welchem der übrigen 7 Kohlenstoffatome das morpholinartig gebundene O-Atom weiter in Verb. steht. (Arch. d. Pharm. **253**. 497—504. 8/1. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.



N. T. Deleanu, *Die Hydrolyse der Eiweißstoffe pflanzlichen Ursprungs unter dem Einfluß des Papains.* (Vgl. Ann. scient. Univ. Jassy **3**. 252; C. **1915**. II. 156.) Studiert wurde die Hydrolyse des Conglutins, Zeins, der Eiweißstoffe der Lupinen, Bohnen, Erbsen und Roggenkeime unter dem Einfluß des Papains. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. 1. Die verschiedenen pflanzlichen Eiweißarten zerfallen beim raschen Erhitzen auf höhere Tempp. in Ggw. von Papain in Proteosen, Peptone und Aminosäuren. Diese Temp. schwankt mit der Natur der Eiweißstoffe. — 2. Einige pflanzliche Eiweißstoffe können durch das Papain bis zu den Aminosäuren aufgespalten werden, gleichgültig, welche Temp. zur Anwendung kommt. Bei anderen Eiweißstoffen, so z. B. beim Zein, findet eine Hydrolyse nur bei mittlerer, 45° nicht übersteigender Temp. statt. — 3. Das koagulierte pflanzliche Eiweiß wird weit schwerer vom Papain angegriffen als das gleiche Eiweiß in nicht koaguliertem Zustande; die Spaltungsprodd. sind in beiden Fällen

die gleichen. — 4. Tierisches koaguliertes oder getrocknetes Eiweiß wird von Papain überhaupt nicht angegriffen. — 5. Das Eiweiß der Lupinensamen liefert bei der Hydrolyse durch Papain kein Arginin, ein Beweis dafür, daß die Hydrolyse hier anders verläuft als bei der Autolyse oder Keimung. — 6. Unter dem Einfluß des Papains werden die pflanzlichen Eiweißstoffe sowohl bei 45°, wie auch bei 80° in Ammoniak und Aminosäuren zerlegt. (Buletinul de Chimie **17**. 183—92. Oktober—Dezember 1915; Bull. de l'Acad. Roum. **4**. 207—16. 15/12. 1915; Ann. scient. Univ. Jassy **9**. 351—56. 15/11. 1915. Bukarest. Lab. für Pflanzenphysiologie.) Düsterbehn.

Physiologische Chemie.

Alessandro Cutolo, *Chemische Zusammensetzung der Frucht von Anona Cherimolia Mill.* Botanische Beschreibung der Frucht u. ihrer Stammpflanze; chemische Analysen von Früchten verschiedener Anonaarten nach der Literatur. Die Frucht von Anona Cherimolia besteht im Durchschnitt aus 64,2% Fruchtfleisch, 20,2% Schale, 14,1% Samen und 1,5% Fruchtstiel. Die chemische Untersuchung ergab folgende Werte:

	In der naturellen Frucht			In der Trockensubstanz		
	Fruchtfleisch %	Schale %	Samen %	Fruchtfleisch %	Schale %	Samen %
Wasser	73,47	67,46	9,78	—	—	—
Nicht flüchtige S. (als Citronensäure)	0,823	0,546	—	3,10	1,67	—
Flüchtige S. (als Essigsäure)	0,035	—	—	0,132	—	—
Reduzierender Zucker	10,10	3,96	0,45	37,69	12,17	0,498
Saccharose	1,76	1,04	—	6,63	3,19	—
Protein (N × 6,25)	2,80	2,97	1,72	10,55	9,127	1,90
Pektinstoffe	0,12	—	—	0,452	—	—
Rohfaser	4,08	15,72	26,05	15,38	48,309	28,82
Fett	0,349	0,350	6,99	1,32	1,07	7,74
Asche	1,85	1,71	1,58	6,97	5,26	1,75
Nicht bestimmte Verbb. u. Verlust	4,613	6,244	—	17,776	19,20	—
Wässeriger Auszug	13,66	4,92	—	51,48	15,21	—

Das rötliche Samenöl hat ausgesprochen aromatischen Geruch und scheidet beim Stehen allmählich eine feste Verb. aus. Folgende Konstanten wurden festgestellt: VZ. 184,7, SZ. 56,0, EZ. 128,0, Reichert-Meiszl-Zahl 1,6. (Staz. sperim. agrar. ital. **48**. 889—97. [Januar 1915.] Neapel. Städt. chem. Lab.) Grimme.

Clelia di Maio, *Über die chemische Zusammensetzung der Herbstblätter des Maulbeerbaumes.* Chemische Unters. von Herbstblättern von Maulbeerbäumen verschiedenster Provenienz. Die gefundenen Werte sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Es zeigte sich, daß das Herbstlaub besonders reich an Pentosanen ist. Der Einfluß der chemischen Zus. auf die Seidenraupenzucht wird besprochen. Staz. sperim. agrar. ital. **48**. 900—10. [Oktober 1915.] Mailand. Landwirtsch.-chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.) Grimme.

H. A. Fales and **J. M. Nelson**, *Die Einwirkung von Kochsalz auf die Invertasewirkung.* Die Wasserstoffionenkonzentration bleibt während des ganzen Ver-

laufes der Rohrzuckerinversion durch Invertase konstant. Beim Optimum der Invertasewirkung scheint die Salzwirkung des NaCl nahezu Null zu sein, dieselbe steigt beim Abweichen nach beiden Seiten vom Optimum. Die Verwendung von „buffers“ (Gemischen von SS. und Salzen) zur Regulierung der Wasserstoffionenkonzentration führt einen bestimmten Salzeffekt ein. Die günstigste Region zur Verwendung von „buffers“ bei der Messung von Invertasegeschwindigkeiten ist die Nachbarschaft der Optimumzone, wo der Salzeffekt ein Minimum darstellt. In der Region der Enzymtätigkeit ist die Messung der Wasserstoffionenkonzentration unbedingt auszuführen, dieselbe darf nicht aus der Molarität der verwendeten Säure berechnet werden. Der Zusatz von NaCl zu HCl-Lsgg. ruft eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration hervor, gemessen durch die Methode der EMK., sowie die Hydrolyse der Rohrzuckerlösungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2769 bis 2786. Dezember. [15/9.] 1915. New York. Columbia Univ. Chem. Lab. u. The Harriman Research Lab.) Steinhorst.

J. P. Gregersen, *Untersuchungen über die antiseptische Wirkung des Magensaftes.* Bei den meisten Bakterienarten ist die Zeit, in der sie durch Magensaft vernichtet werden, die als Maß für dessen desinfizierende Kraft unter verschiedenen Verhältnissen benutzt werden sollte, zu gering, um derartige vergleichende Verss. zu gestatten. Zu diesen wurde daher lediglich ein genügend widerstandsfähiger Stamm von Staphylococcus pyogenes aureus benutzt. Im Mageninhalt wurde jedesmal die Acidität nach Günzburg, sowie mit Kongo, Alizarin und Phenolphthalein, ferner der Pepsingehalt nach dem Vf. von Mett bestimmt. Es ergab sich, daß die baktericide Wrkg. des Magensaftes ganz und gar vom Vorhandensein der HCl bedingt ist. Reagiert er auf Kongo nicht sauer, so kann eine desinfizierende Wrkg. nicht nachgewiesen werden, bei saurer Rk. gegen diesen Indicator, aber nicht auf Günzburgs Reagens (Fehlen von freier HCl) ist sie nur sehr gering. Ist dagegen freie HCl vorhanden, so wirkt der Saft stark desinfizierend, in der Wirksamkeit beinahe einfach proportional den die freie HCl angebenden Zahlen. Nach Ewaldschem Probefrühstück wirkt er 3—4-mal so stark wie wss. HCl-Lsg. von dem Gehalte an freier HCl entsprechender Konzentration. Dies ist durch Stoffe bedingt, die sich im wss. Extrakt des verwendeten Zwiebacks finden. — Die Ggw. von Pepsin ist für die Desinfektionswrkg. ohne Bedeutung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 353—61. 31/1. Kopenhagen. Inst. f. allgem. Pathologie d. Univ.) Spiegel.

B. C. P. Jansen, *Die Rolle der Leber bei der Bildung von Harnstoff auf Kosten von Aminosalzen.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] **2**. Serie B. 405—24. — C. **1915**. II. 846.) Henle.

B. C. P. Jansen, *Über die Umkehrbarkeit der Harnstoffbildung in der Leber.* Überlebende Hundelebern wurden mit einem Gemisch von Blut u. Salzlsg. durchströmt, welchem beträchtliche Mengen Harnstoff zugesetzt waren; zu Beginn, während und nach Beendigung der Durchströmung wurde der Gehalt der Durchströmungsfl. an NH_3 und an Harnstoff bestimmt. Die Verss. lehren, daß in der isolierten Leber eine B. von NH_3 aus Harnstoff nicht statthat; die B. von Harnstoff aus NH_4-Salzen in der Leber scheint demnach kein umkehrbarer Prozeß zu sein. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] **2**. Serie B. 594—99. Amsterdam. Physiol. Univ.-Lab.) Henle.

W. Wechselmann, *Über reaktionslos verlaufende intravenöse Milchzuckerinjektionen (Schlayersche Funktionsprüfung der Nieren).* Die bei der Schlayerschen

Funktionsprüfung der Nieren mittels intravenöser Einverleibung von Milchzucker häufig beobachteten heftigen Rkk., wie Schüttelfrost, Fieber, Erbrechen, sind auf pilzliche Verunreinigungen des Milchzuckers zurückzuführen. Die chemische Fabrik Güstrow stellt auf Veranlassung des Vfs. ein einwandfreies Präparat her, welches absolut reaktionslos vertragen wird. Es gelangt in Ampullen, die auf 2 g frisch bereiteten Milchzucker 20 ccm frisch destilliertes W. enthalten, unter dem Namen *Renovasculin* in den Handel. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 84—85. 24/1. Berlin. Dermatolog. Abt. d. Rudolf Virchow-Krankenhauses.) Borinski.

Otto Rahn, *Der Einfluß der Temperatur und der Gifte auf Enzymwirkung, Gärung und Wachstum.* Der Temperaturkoeffizient des Wachstums ist nicht konstant, sondern wechselt von ∞ bis 0. Die Abweichungen bei hohen Tempp. werden auf Grund von Tammanns Theorie von der Optimumtemp. der Enzyme erklärt. Diese Theorie, die ausführlich mathematisch durchgeführt wird, führt im Einklang mit vorliegenden Verss. zu folgenden Ergebnissen: Enzyme in Lsg. sind unbeständig. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hat einen sehr hohen Temp.-Koeffizienten; die Zers. wird nicht durch die Enzymtätigkeit verursacht, im Gegenteil das Enzym durch das Substrat geschützt. Die Wrkg. auf das Substrat hat n. Temp.-Koeffizienten; gleiche Enzymmenge verursacht bei höherer Temp. schnellere Umsetzung, die Geschwindigkeit der Rk. bleibt aber infolge Verringerung der Enzymmenge nicht konstant. Da mit steigender Temp. der Enzymzerfall schneller zunimmt als die Enzymwrkg., ergibt sich bei hoher Temp. große Reaktionsgeschwindigkeit, die sehr schnell wegen völliger Zerstörung des Enzyms auf 0 sinkt, bei niederer Temp. kleine, aber sich nur wenig verringernde Anfangsgeschwindigkeit. Es gibt keine konstante „Optimaltemp." der Enzymwrkg., sie verringert sich vielmehr mit der Zeit u. nähert sich asymptotisch der tiefsten Temp. Enzymrkk. sind unvollständige Prozesse, die bei tiefen Tempp. so gut wie vollständig werden können. Der Endpunkt der enzymatischen Umsetzung sinkt mit steigender Temp.

Die Tammannsche Theorie läßt sich auch auf die Gärung durch lebende Hefe erstrecken. Die Gärungsenzyme zerfallen innerhalb der Zelle ebenso schnell wie außerhalb. Die n. lebende Zelle bildet dauernd genügend neues Enzym, um den durch Enzymzerfall bedingten Verlust zu ersetzen, arbeitet daher mit konstanter Enzymmenge u. demgemäß mit konstanter Gärungsgeschwindigkeit. Bei steigender Temp. kommt aber wegen des sehr großen Temp.-Koeffizienten des Enzymzerfalls bald ein Punkt, wo die B. von Enzym den Zerfall nicht mehr ersetzen kann; die Enzymmenge nimmt dann dauernd ab, und es muß die anfänglich sehr große Gärungsgeschwindigkeit allmählich auf 0 herabsinken; dies tritt um so schneller ein, je höher die Temp. ist. Die höchste Temp., bei der B. u. Zerfall von Enzym noch Schritt halten, ergibt bei der Gärung durch lebende Zellen eine konstante Optimaltemp.

Die gleiche Anschauung gilt auch für das Wachstum unter der Annahme eines Wachstum bewirkenden Agens, das ebenso unbeständig ist wie ein Enzym u. von der Zelle dauernd neu ersetzt wird. — Schließlich ließ sich zeigen, daß Gifte auf Enzymwrkg. wie auf Enzymzerfall in gleicher Weise wie Erhöhung der Temp. einwirken. Auch sie beschleunigen beide Vorgänge, den Zerfall aber mehr. Daher verschiebt sich die stärkste Enzymtätigkeit mit der Zeit von den großen Giftmengen immer mehr zu den kleinsten. Infolge des Ersatzes des Enzymzerfalls in der lebenden Zelle kann bei schwachen Reizwrkgg. eine dauernde Beschleunigung ohne Schädigung des Organismus eintreten, während bei starken das Tammannsche Prinzip gilt. Dies bestätigt sich bei der Gärung durch lebende Zellen wie auch beim Wachstum. (Biochem. Ztschr. **72**. 351—77. 20/1. 1916. [22/10. 1915].) Spiegel.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ernst Krombholz, *Über Keimzählung mittels flüssiger Nährböden mit besonderer Berücksichtigung der Kolititerverfahren. II.* (I. Arch. f. Hyg. **84**. 151; C. **1915**. I. 1383.) Zur Best. des Kolititers wird seit einigen Jahren bei bakteriologischer Unters. von W. die Abmessung und Unterteilung des W. in der Art vorgenommen, daß die Gesamtmenge auf Gärkölbchen abgefüllt wird in Portionen, die eine fallende Reihe bilden von der Beschaffenheit, daß jedes folgende Glied die Hälfte des unmittelbar vorausgehenden Gliedes bildet mit Ausnahme des Endgliedes der Reihe, das gleich dem unmittelbar vorausgehenden Gliede ist. Von dem letzten abgesehen, ist also jedes Glied gleich der Summe der folgenden. In den geeignet dimensionierten und geformten Gärkölbchen werden diese Wasserproben mit je der gleichen Menge „doppelt konz." Traubenzuckerbouillon gemischt und bebrütet, wobei die Kolibacillen enthaltenden Gasbildung zeigen. Aus dem Ausfall der Unters. wird die Zahl der Kolikeime nach einem Wahrscheinlichkeitsansatze errechnet, der mathematisch unter der Voraussetzung einer rein zufälligen Verteilung abgeleitet und als auf diesen Fall anwendbar erwiesen wird. Die Einzelheiten dieser Darlegung müssen im Original nachgesehen werden. (Arch. f. Hyg. **85**. 117—37. [11/11. 1915.] Wien. Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Stefanie Lichtenstein, *Über die Herstellung des Blutnährbodens.* Unter vollständigerer Ausnutzung des Materials gegenüber den Verff. von SZÁSZ u. SCHMITZ wird der Nährboden in folgender Weise bereitet: Das vom Viehhofe bezogene Blut wird abgewogen. Der Blutkuchen wird in einer Fleischhackmaschine zu Brei zermahlen, dann das Ganze mit der doppelten Menge destilliertem W. versetzt u. im Emailletopf über offener Flamme unter fortwährendem Umrühren, am besten mit langstieliger schmaler Bürste, gekocht. Nach 10 Min. langem Kochen wird konz. Essigsäure zugesetzt, noch 5 Min. gekocht und unter Schrägstellung des Topfes, um einigermaßen die Gerinnselteilchen zum Absetzen zu bringen, erkalten gelassen. Die Fl. wird koliert, mit den nötigen Mengen Pepton, NaCl und Agar versetzt, nach dessen Lsg. neutralisiert, im Dampfkochtopf 20 Min. behandelt und filtriert. — Die gute Verwendbarkeit dieses Nährbodens auch für auf gewöhnlichem Nähragar schwer züchtbare Bakterienarten wird bestätigt, z. B. für Diphtheriebacillen und Streptokokken. Man kann sogar das Pepton weglassen; die genannten Arten wachsen dann zwar etwas spärlicher, aber noch sehr gut. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 362—63. 31/1. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Rudolf Guggenheimer, *Hefenwasserpeptonagar als Ersatz für Fleischwasserpeptonagar.* Seit Ende Mai 1915 wurde in der Münchener militärärztlichen Akademie das Fleischwasser durch nach der Vorschrift von WILL hergestelltes Hefenwasser ersetzt. Besonders für die Impfstoffbereitung wird nur noch Hefenwasserpeptonagar benutzt, auf dem selbst bei dünner Schicht Cholera- und Typhusbacillen gleichmäßiger u. besser wachsen als auf dickeren Schichten mit LIEBIGS Fleischextrakt. Der Agar eignet sich auch zur Herst. von Spezialnährböden, besonders gut zu den Blutnährböden nach DIEUDONNÉ u. BAERTHLEIN u. GILDEMEISTER. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 363. 31/1. München. Kgl. Bayer. militärärztliche Akademie.) SPIEGEL.

Henri Coupin, *Über das Gärungsvermögen der Meerwasserbakterien.* Vf. hat 43 verschiedene Meerwasserbakterien auf ihr Gärungsvermögen gegenüber Glucose, Lävulose, Galaktose, Saccharose, Maltose, Lactose, Stärke, Glykogen, Dextrin, Inulin,

Glycerin und Mannit untersucht. Nur 4 dieser Bakterien erwiesen sich als indifferent. 9 der genannten Substanzen wurden von einer Bakterie, 8, bezw. 7 von je 3 Bakterien, 6 von 5 Bakterien, 5 von 6 Bakterien, 4 von 8 Bakterien, 3, bezw. 2 von je 5 Bakterien und eine Substanz von 3 Bakterien vergoren. Glucose wurde von 28, Maltose von 21, Lävulose von 20, Galaktose von 20, Mannit von 18, Saccharose von 16, Stärke u. Glycerin von 11, Glykogen und Dextrin von 10, Inulin von 6, Lactose von 2 Bakterienarten vergoren. — Die meisten der untersuchten Bakterien wurden im Meerwasser portugiesischer Austern aufgefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 597—600. [15/11.* 1915].) DÜSTERBEHN.

H. E. Bartram, *Einfluß natürlicher niedriger Temperatur auf gewisse Pilze und Bakterien.* Eine Anzahl von Kulturen auf verschiedenen Nährböden u. möglichst frei von solchen wurden in einem Kornhaus bei freier Durchlüftung, aber geschützt gegen Niederschläge während der Wintermonate gehalten, während deren die Temp. in einer Versuchsreihe bis auf —24°, in der zweiten bis ca. —30° herunterging. Von den Pilzen überlebten nur 5 Arten, Sclerotinia cinerea, Cephalothecium roseum, Glomerella rufomaculans, Venturia inequalis u. Ascochyta colorata unter allen Umständen, 4 andere, Alternaria solani, Cylindrosporium pomi, Plowrightia morbosa und Phytophthora omnivora nur auf gewissen Nährböden. Eine Fusariumart von Coniferen unterlag stets der niedrigen Temp., zwei andere Pilze, Colletotrichum Lindemuthianum und Sphaeropsis malorum, waren so schwach, daß sie nur unter sehr günstigen Bedingungen auf frischem Nährboden wieder angingen. Von den 6 untersuchten Bakterienarten können nur Bacillus melonis und Actinomyces chromogenus mit Sicherheit als überlebend angesprochen werden. Die übrigen, Pseudomonas campestris, Actinomyces bovis, Oospora scabies u. Bacillus typhosus, wurden während der Exposition mehr oder weniger verunreinigt; einige Übertragungen von ihnen ähnelten zwar noch dem ursprünglichen Wachstum, aber nicht ausgesprochen genug, um jeden Verdacht auszuschließen. Im allgemeinen scheinen die verschiedenen Organismen in trockenem Zustande widerstandsfähiger zu sein als bei Ggw. von Nahrung und Feuchtigkeit. (Journal of Agricultural Research **5**. 651—55. 3/1. Vermont Agricultural Experiment Station.) SPIEGEL.

George Herbert Coons, *Faktoren, die beim Wachstum und der Pyknidienbildung von Plenodomus fuscomaculans beteiligt sind.* Der genannte Organismus ist ein für Äpfel pathogener Pilz. Die Unters. geht darauf aus, an diesem Beispiel im Sinne der fortgeschrittenen Forschungstechnik den Einfluß äußerer Faktoren festzustellen. Es ergab sich, daß für das Wachstum eine größere Breite der Bedingungen besteht als für die Fortpflanzung. Für jenes genügte schon Leitfähigkeitswasser bei niedriger Temp., B. von Pyknidien erfordert schon wenigstens Zimmertemp., Belichtung und reichliche Luftzufuhr, an Nährmaterial wenigstens so viel, wie in destilliertem W. vorhanden ist. Verdunstung ist von geringerer Bedeutung, dagegen schwach saure Rk., besonders am Schluß der Wachstumsperiode, notwendig. Von der alkal. oder sauren Rk. hängt überhaupt der Wert eines Nährbodens erheblich ab. Es wurde auch Autointoxikation beobachtet und auf Überschuß von S. oder NH_3 zurückgeführt, entstanden aus zu großen Mengen Kohlenhydrat, bezw. Protein. Der Pilz verträgt sehr reichliche Nahrungszufuhr, die B. von Pyknidien scheint aber in Lsgg. bei $M/100$ oder vielleicht $M/50$ Zuckerkonzentration ihre Grenze zu haben. Diese ist kaum genau zu bestimmen wegen B. von Decken oder Häuten in den Lsgg., die einen erheblichen Teil der Nahrung fernhalten. Bei reichen Nährböden findet die Fruktifikation in den Lufthyphen statt.

$MgSO_4$ und KH_2PO_4 liefern in sehr verd. Lsgg. die erforderlichen mineralischen Elemente für Wachstum und Vermehrung. C-Material kann einer großen Reihe

von Verbb. von A.-Struktur entnommen werden. Kohlenhydrate liefern es in geeignetster Form, besonders Xylose und Maltose. Die Assimilation von N wird durch die Art der C-Nahrung weitgehend beeinflußt. — Die Wrkg. des Lichtes auf die Fruchtbildung kann durch H_2O_2 oder andere oxydierende Mittel ersetzt werden. Sie kann von oxydierendem oder katalysierendem Typus sein. Wachstum, der statische Zustand, erscheint im Gegensatz zur Vermehrung, dem dynamischen. Der eine Prozeß speichert Energie, der andere verbraucht sie. (Journal of Agricultural Research **5**. 713—69. 17/1. Michigan Agricultural Experiment Station.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Riemer und **Endres**, *Über neuere chemische Sterilisationsverfahren für Trinkwasser.* Die Nachprüfung einiger neuerer chemischer Methoden zur Entkeimung von Trinkwasser führte zu folgenden Ergebnissen: Das von TRÜBSBACH angegebene Verf. — es wird Kaliumpermanganat in weinsaurer Lsg. und zur Entfernung des Überschusses von Kaliumpermanganat schwefligsaures Natrium angewendet — eignet sich wegen seiner mangelhaften Wrkg. auf Krankheitserreger und wegen der Unbeständigkeit des zur Reduktion benutzten Natriumsulfits nicht für den praktischen Gebrauch. Die *Katacidtabletten* (vgl. LEVY, Münch. med. Wchschr. **62**. 1424; C. **1915**. II. 1205) entsprechen gleichfalls nicht den an ein Wassersterilisationsmittel zu stellenden Anforderungen. Das *Desazon* (vgl. DITTHORN, Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 1127; C. **1915**. II. 1020) tötet schnell u. sicher die vegetativen Bakterienformen in einem nicht allzusehr verschmutzten W. ab u. kann, da es Zus. und Geschmack des W. nicht ungünstig beeinflußt, zur Anwendung empfohlen werden. (Münch. med. Wchschr. **63**. 212—16. 8/2.) BORINSKI.

Robert Heuß, *Über die Einwirkung von Desinfektionsmitteln auf Pech.* Vf. beschäftigte sich mit der Frage, ob es möglich sei, das häufige Neupichen der Transporttässer dadurch zu ersetzen, daß die Pechüberzüge mit Desinfektionsmitteln behandelt werden. Die verwendeten Pechsorten werden durch die geprüften Desinfektionsmittel (Formalin, Antiformin, Montanin, HF, Pyricit usw.) mit Ausnahme von Antiformin und HF nicht angegriffen. Über die Nutzbarmachung dieser Ergebnisse im *Brauerei*betriebe vgl. im Original. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 1—3. 1/1. 9—11. 8/1. Wissenschaftl. Station f. Brauerei. München.) SCHÖNFELD.

O. Krug und **Chr. Schätzlein**, *Untersuchungen von 1915er Mosten der Pfalz.* Untersucht wurden 476 Weiß- und 115 Rotmoste. Es betrug bei:

	Weißmosten		Rotmosten	
das höchste Mostgewicht . . .	236,9°	bei 20,4‰ S.	93,7°	bei 11,3‰ S.
das niedrigste Mostgewicht . .	42,0°	„ 10,7‰ S.	51,6°	„ 12,9‰ S.
der höchste Säuregehalt . . .	21,9‰	„ 55,5°	16,7‰	„ 60,0°
der niedrigste Säuregehalt . .	6,6‰	„ 97,6°	7,8‰	„ 72,8°.

Das Mostgewicht von 236,9° wurde bei einer Beerenauslese der mittleren Haardt festgestellt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 13—16. 1/1. 1916. [11/11. 1915] Speyer. Landw. Kreisvers.-Stat. u. öffentl. Unters.-Anst. und Neustadt a. d. H. Chem. Abt. d. Kgl. Lehr- u. Vers.-Anst. f. Wein- u. Obstbau.) RÜHLE.

F. Röhmann, *Zur Frage nach dem Nährwert des Vollkornbrotes.* Bei einseitiger Ernährung mit Cerealien müssen in der Nahrung die Bestandteile der Kleie enthalten sein oder man muß neben dem Brot noch animale Nahrungsmittel zu

sich nehmen. Die Bedeutung, welche die Kleie für die Ernährung besitzt, beruht darauf, daß die Eiweißstoffe, welche sich im Endosperm der Cerealien finden, unvollständige Eiweißstoffe sind, d. h. Eiweißstoffe, denen bestimmte unentbehrliche Atomgruppen fehlen. So liefern die Gliadine, die neben den Glutelinen im Endosperm der Getreidearten vorhanden sind, bei der hydrolytischen Spaltung kein oder nur sehr wenig Lysin u. Arginin; gewissen Gliadinen fehlt auch die Tryptophangruppe. Die im Endosperm fehlenden Atomgruppen finden sich nun als Ergänzungsstoffe in der Aleuron- oder Wabenschicht der Kleie. Würde man also ein geeignetes Vollkornbrot haben, welches auch die unverdaulichen Aleuronzellen auszunutzen gestattet, so könnte man auf die animalen Eiweißquellen verzichten. Ein derartiges Brot scheint in dem nach dem KLOPFERschen (vgl. N. ZUNTZ, Berl. klin. Wchschr. **52**. Nr. 4) Verfahren gewonnenen vorzuliegen. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 105—6. 31/1.) BORINSKI.

J. J. B. Deuss, *Über den Stengelgehalt im Javatee und über das Kosten von Tee.* Vf. hat, zwecks Vervollständigung der Angaben von BESSON (vgl. Chem.-Ztg. **39**. 82; C. **1915**. I. 564) den Stengelgehalt mehrerer Javateesorten bestimmt. Zum Vergleich wurden auch japanische Teesorten mit untersucht. Die Qualität von Tee wird durch den Stengelgehalt nicht beeinträchtigt. — Die Kostprobe nach BESSON hält Vf. für unzweckmäßig. (Chemisch Weekblad **13**. 66—71. 15/1. Buitenzorg.) SCHÖNFELD.

G. Fendler und **W. Stüber**, *Untersuchungen von Berliner Kuchengebäck.* Es sollte der Gehalt der Kuchengebäcke an Mehl festgestellt werden. Untersucht wurden je 5 Proben Napfkuchen, Streußelkuchen und Schnecken auf Gehalt an W., Asche, Fett, N-Substanz, Gesamtzucker und sonstigen Kohlenhydraten (einschließlich Rohfaser). Der ungefähre Mehlgehalt wurde aus dem Gehalt an zuckerfreien Kohlenhydraten + Rohfaser berechnet, wobei der Gehalt der Mehle und mehlartigen Stoffe daran zu 72,7% angenommen wurde. Der durchschnittliche Mehlgehalt ergab sich bei den Napfkuchen zu rund 41% (28,9—55,6%), Streußelkuchen 58,7% (55,1—67,5%), Schnecken 65% (61,1—67,9%). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 7—9. 1/1. 1916. [2/11. 1915.] Berlin. Chem. Abt. [FENDLER] d. Medizinalamtes d. Stadt [WEBER].) RÜHLE.

G. Kappeller und **A. Gottfried**, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung und Beurteilung von Bouillonwürfeln.* Das Verf. von SUDENDORF u. LAHRMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **29**. 1; C. **1915**. I. 508) bedeutet einen wesentlichen Fortschritt in der Best. des Kreatinins; Vff. haben es mit dem Verf. von BAUR u. TRÜMPLER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 697; C. **1914**. II. 265) zur quantitativen Umsetzung des Kreatins bei der angegebenen Salzsäurebehandlung verbunden. Die Unters. von 35 verschiedenen Sorten solcher Würfel zeigt große Schwankungen in der Zus. Der nach SERGER (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 81; C. **1914**. I. 1846) noch zulässige Wassergehalt wurde nur in einem Falle (mit 10,0%) überschritten. Der Gehalt an N-Substanz (Höchstmenge 26,9%) lag nur bei 6 Proben über dem von SERGER (l. c.) vorgeschlagenen Mindestwert von 18%; er fällt bis auf 3,4%. Eine Probe mit 0,43% N-Substanz ist überhaupt nicht mehr als eiweißhaltig anzusehen. Der Gehalt an P_2O_5 schwankt zwischen 1,43 u. 0,25%, an Mineralstoffen 83,7 u. 56,85%, an Kochsalz im besonderen 83,3 u. 53,7%. Der Vorschlag SUDENDORFs (Ztsch. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **23**. 577; C. **1912**. II. 374) als Höchstwert für den NaCl-Gehalt 65% anzunehmen, erscheint völlig berechtigt. Der Gehalt an Gesamtkreatinin geht von 1,2% bis auf Spuren hinab. Ein Zusatz von Zucker geschieht nur zum

Zwecke der Täuschung, denn nur ein Teil der minderwertigen, fleischextraktarmen Würfel enthält Zucker bis zum Höchstbetrage von 14,7%. Der von SERGER (l. c.) vorgeschlagene Höchstgehalt an Fett (9%) wurde nur einmal mit 9,6% überschritten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 1—6. 1/1. 1916. [4/11. 1915.] Magdeburg. Städt. Nahrungsmittel-Unters.-Amt.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Janina Wiszniewska, *Antiphenolserum.* Nach E. METSCHNIKOW ist die Resorption organischer Phenole durch den Dickdarm höchstwahrscheinlich die Ursache der *Arteriosklerose.* — Es wurde zunächst festgestellt, daß mit Fleisch gefütterte Hunde, selbst wenn steriles Fleisch verwendet wurde, stets eine Zunahme an Phenolen im Organismus zu erkennen gaben. Die Art der Nahrung übt einen entschiedenen Einfluß auf die Darmfäulnis und die dadurch bewirkte B. von Phenolen aus. So zeigte ein mit verdorbenem Fleisch gefütterter Hund nach dem 7. Tage im Harn im Mittel einen Gehalt von 1,619 g Phenol. Die Darreichung von p-Oxyphenylessigsäure verhinderte die Darmfäulnis und die B. von Phenolen nicht. Es gelang aber andererseits, den bei dieser putriden Intoxikation gebildeten Phenolkörper zu isolieren. Er bildet eine amorphe, alkal. reagierende Substanz, welche die charakteristischen Eigenschaften der Leukomaine zeigt u. sich wie ein Phenol verhält. Der toxische Koeffizient dieses Körpers berechnete sich zu 0,00012 g pro kg; seine Wrkg. äußerte sich in einer Gefäßsklerose, vor allem der Arterien der Niere und des Gehirns. Pferde, welchen dieser Körper intravenös eingespritzt worden war, erzeugten in ihrem Serum einen Antikörper, der therapeutische Verwendung finden kann.

Wird eine 1‰ig. Lsg. dieses Phenolkörpers mit einigen Tropfen Äthylnitrit und konz. H_2SO_4 gemischt, so entsteht eine intensive rote Färbung, die auf Zusatz von NH_3 in Blau übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 609—12. [15/11.* 1915].) DÜSTERBEHN.

A. Bulling, *Hautdesinfektion und Wundbehandlung mit Joddämpfen nach Jungengel.* Bei der Desinfektion der Haut mit 10%ig. Jodtinktur, nach GROSSICH, machen sich gewisse Übelstände, wie zu starke Verfärbung des Operationsgebietes, Nekrose der Wundränder, Reizung der Haut usw. bemerkbar. JUNGENGEL führt dieselben auf die Einw. von Jodwasserstoffsäure zurück, welche infolge von Zersetzungsvorgängen in der Jodtinktur entsteht und hat einen App. konstruiert, um Joddämpfe zu erzeugen und auf die zu behandelnde Hautstelle wirken zu lassen. Die Arbeitsweise wird beschrieben und über Verss. berichtet, welche ergaben, daß bei der Behandlung mit Joddämpfen derselbe günstige Desinfektionseffekt erreicht wird, wie bei der Verwendung von Jodtinktur, während die von dieser hervorgerufenen Übelstände ausbleiben. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1584—86. 16/11. 1915. Bad Reichenhall.) BORINSKI.

Max Rosenberg, *Über Indicanämie und Hyperindicanämie bei Nierenkranken und Nierengesunden.* Zum Indicannachweis im Serum dienen die von OBERMEYER und JOLLES angegebenen Rkk. Während die OBERMEYERsche Reaktion nach der von TSCHERTKOFF angegebenen Ausführung nur dann positiv ist, wenn eine schwere Niereninsuffizienz vorliegt, ist die JOLLESsche Probe etwa viermal so empfindlich. Bei einer Reihe von Verss. ergab sich, daß der Indicangehalt des Serums, wie der des Urins, bei Gesunden und bei Kranken mit gesunder Niere innerhalb weiter Grenzen schwankt. Die Grenze, von der ab die Hyperindicanämie

für Niereninsuffizienz spricht, liegt etwa an dem Punkt, wo sich das Blutindican mit der OBERMEYER-TSCHERTKOFFschen Methode nachweisen läßt. Die Methodik wird beschrieben. (Münch. med. Wchschr. **63**. 117—20. 25/1. Charlottenburg-Westend. I. innere Abt. d. Städt. Krankenhauses.) BORINSKI.

Siegmund Fränkel und **Edine Fürer**, *Kritische Studien zur experimentellen Therapie maligner Neoplasmen.* III. Mitteilung. *Kritisch-experimentelle Studien zur Chemotherapie des Krebses.* Es sollen verschiedene chemische Gruppen in ihrer Wirkungsweise auf maligne Tumoren geprüft werden. Zunächst wird über die *Cholintherapie* ein geschichtlicher Überblick gegeben und über eigene Verss. berichtet. Für diese wurde frisch dargestelltes u. käufliches Cholinchlorid verwandt. Eine Einw. auf Carcinom u. Sarkom bei Ratten u. Mäusen konnte nicht fesgestellt werden. Weiterhin wurde der Trimethylaminrest des Cholins durch 8-Oxychinolin, 8-Acetoxychinolin und γ-Phenylchinaldin ersetzt und auch die zugrundeliegenden Basen für sich geprüft. Schließlich wurden Verss. mit 8-Oxychinolinoxyäthyliumchlorid, 8-Acetoxychinolinoxyäthyliumchlorid und Chinolinoxyäthyliumchlorid angestellt. Eine spezifische Beeinflussung des Tumors gelang mit keiner der angewendeten Substanzen. Alle Wrkgg. des Cholins lassen sich mit seiner schon seit langem bekannten lösenden Eigenschaft auf Eiweißkörper erklären. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 96—98. 27/1. Wien. Chem. Lab. d. K. u. K. österr. Gesellschaft f. Erforschung u. Bekämpfung d. Krebskrankheit.) BORINSKI.

Eugen Weise, *Studien zur Abderhaldenschen Reaktion (Methodik, Gravidität, Tuberkulose).* Das ABDERHALDENsche Dialysierverf. ist die geeignetste Methode zum Nachweis des Organabbaues, wenn man sich strengstens an die Vorschrift hält und sie gut beherrscht. Das Auskochen des Substratorgans, auf das besonderes Gewicht zu legen ist, wird ein wenig modifiziert. Hat man sich überzeugt, daß es völlig frei von auskochbaren, mit Ninhydrin reagierenden Stoffen ist, so wird das Organ sofort in eine Flasche gebracht, deren Boden mit Chlf. bedeckt ist, die dann mit sterilisiertem destillierten W. nahezu und schließlich mit Toluol gefüllt wird, so daß der eingeschliffene Stöpsel in dieses eintaucht. Aber auch bei dieser Aufbewahrung ist das Organ nicht unbegrenzt haltbar. Es ist deshalb von SEIFFERT ein Verf. ausgearbeitet worden, Placenta schonend zu trocknen und gleichzeitig keimfrei zu machen. Solche Trockenpräparate wurden vom Vf. neben frischen verwendet und bewährt gefunden. — Stark lipoidhaltige Organe bedürfen einer besonderen Vorbehandlung, deren wesentlicher Teil Extraktion mit CCl_4 ist. — Das Organ muß jedesmal vor Anstellung eines Vers. geprüft werden, ob es auch einwandfrei negativ reagiert. — Die Enteiweißungsmethode von MICHAELIS und v. LAGERMARCK (Dtsch. med. Wochenschr. **40**. 316; C. **1914**. I. 1298) ist nicht geeignet, das Dialysierverf. zu ersetzen.

Im Blutserum trächtiger Schweine konnten mit diesem Verf. spezifische Placentaeiweiß abbauende Fermente nicht nachgewiesen werden, da einmal das Schweineserum an sich viele mit Ninhydrin reagierende Körper enthält, und ferner das Serum sowohl trächtiger, als auch nichtträchtiger Tiere sehr oft regellos die Eigenschaft hat, Placentaeiweiß abzubauen. Dagegen gelingt der Nachweis spezifischer Abwehrfermente einwandfrei im Serum trächtiger Schafe und Rinder, während sie bei nichtträchtigen fehlen. Die seltenen Fehlreaktionen, in den Verss. des Vfs. etwa 2%, dürften nicht gegen die praktische Verwendbarkeit sprechen, wenn man die Graviditätsreaktion nicht als einziges, ausschlaggebendes Moment für die Diagnose nimmt, sondern sie nur zur Unterstützung der klinischen Diagnose heranzieht.

Auch die Verss. zur Feststellung von Tuberkulose bei Rindern mittels des

Dialysierverf. zeitigten günstige Ergebnisse. Fehldiagnosen waren nicht häufiger als bei der Tuberkulinprobe. Die praktische Brauchbarkeit muß aber noch durch weitere umfangreiche Nachprüfungen erprobt werden. (Arch. f. Hyg. **85**. 61—116. [26/10. 1915.] München. Kgl. Bayer. Zentralimpfanstalt.) SPIEGEL.

Arnold, *Über Blutveränderungen bei der Tiefenbestrahlung maligner Tumoren.* Bei der Bestrahlung maligner Tumoren wurden fortlaufend die Leukocytenzahlen und die durch die Strahlenwrkg. hervorgerufenen Veränderungen in der Morphologie des Blutes festgestellt. Es zeigte sich direkt nach der Bestrahlung oder nach einer gewissen Latenzzeit häufig eine Hyperleukocytose, während gleichzeitig ein Lymphocytenschwund und Vermehrung der neutrophilen Leukocyten, sowie gelegentlich gehäuftes Auftreten von Kochenmarkzellen beobachtet wurde. (Münch. med. Wchschr. **63**. 149—54. 1/2. Leipzig. Chirurg. Abt. des städt. Krankenhauses zu St. Georg.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Arsen-Fortonal* heißen Tabletten, von denen jede außer *Fortonal* (Eisenlecithin) 0,00037 g As, jedoch nicht als freie arsenige S. enthält. — *Eucharin* ist eine 3% Hg enthaltende Lsg. des mercurisalicylsauren Na mit 0,5% Acoin. — *Merzalin* wird eine Kunstvaseline der Firma MERZ & Co. in Frankfurt a. M. genannt. — *Pikrasine* wird eine Mischung von 2 g Pikrinsäure mit 98 g *Glykusine*, einer weichen, reizlosen, im wesentlichen aus stearinsauren Alkalien u. Glycerin bestehende Salbe genannt. — *Vernisanum purum*, ein neues Mittel zur Hautdesinfektion und Wundbehandlung, ist eine Verb. von Jod, Phenol und Campher, von eigentümlichem, campherartigem Geruch, die unverdünnt auf die Haut gepinselt u. eventuell leicht eingerieben wird. — *Arsinosolvin* dürfte identisch mit dem Atoxyl sein; soll zur Behandlung der Brustseuche der Rinder dienen. — *Neohormonal* wird ein verbessertes Hormonal genannt, welches die schädlichen Nebenwrkgg. des letzteren nicht besitzt. *Hormonal* ist bekanntlich ein aus der Milz gewonnenes Hormon, dem eine die Darmperistaltik anregende Wrkg. zukommt. — *Pelliform*, eine Tetrachlorkohlenstoffseifenlsg., wird von C. BRUCE zur Behandlung ausgedehnter Staphylodermien des Stammes, bei dem die Anwendung der Histopinsalbe, einer ein steriles Extrakt pathogener Staphylokokken enthaltenden Salbe, auf Schwierigkeiten stößt, empfohlen. Leistet auch gegen tierische Parasiten gute Dienste. — *Regipan* werden Tabletten genannt, welche u. a. 56,88% Nucleineiweiß, 0,817% Phosphorsäure, 0,56% Fe u. 1,2% Kalk enthalten. — *Somakola* ist ein Anregungs- u. ein Kräftigungsmittel in Tablettenform, welche Cola, Coca, Ca, Tee etc. enthalten soll. — *Vaccineurin*, ein Bakterienautolysat nach DOELLKEN, soll in erster Linie zur Behandlung der Neuralgien, mit Ausnahme derjenigen, welche ätiologisch auf Hysterie zurückzuführen sind, Ischias etc. dienen.

Alival ist das 3-Jod-1,2-dihydroxypropan (α-Joddihydroxypropan), $CH_2J \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, erhalten durch Umsetzung des Chlorhydrins mit Jodalkalisalzen, nahezu geruchlose, weiße Nadeln oder farblose Krystalle, F. 48—49°, ll. in W., A., Essigester, enthält 62,8% Jod. Dient innerlich und äußerlich zur Bekämpfung der tertiären Lues. — *Antagran*, ein Mittel gegen Gicht und Rheumatismus, besteht aus 2 Fll. Fl. I. enthält im wesentlichen Campherspiritus und Salicylsäure, Fl. II. ist ein Jodstickstoffpräparat. — *Bursal* wird ein aus Capsella Bursa pastoris gewonnenes trocknes Extrakt genannt, welches die wirksamen Bestandteile der Pflanze enthält und secaleähnlich wirken soll. — *Nervagenin* ist ein fl. Mittel gegen Neuralgie, Nervosität etc. — *Rurex* ist ein Mittel gegen Darmkrankheiten in Tablettenform, welches Opium, Ratanhia, Cascarilla und Benzonaphthol enthalten soll. —

Vulnussan ist eine Mischung aus je 5 Tln. Tierkohle und weißem Ton, 2,5 Tln. $MgSO_4$ und 1 Tl. Chlorkalk. — *Benegran* wird ein neues Wundheilmittel genannt, das einen KW-stoff von niedrigem F. darstellt, eine wachsartige M., die in geschmolzenem Zustande aufgepinselt wird, und der je nach dem gewünschten Zweck verschiedene Arzneistoffe beigemengt werden. — *Citobarium* ist ein neues Röntgenkontrastmittel, das fl. getrunken werden kann, einen guten Geschmack besitzt und die Suspension dauernd hält. — *Dispargen* ist ein neues kolloidales Silberpräparat, welches besonders als Ersatz für die französische Spezialität Electrargol Clin dienen soll. Es wird auf chemischem Wege gewonnen und enthält als Schutzkolloid ein Abbauprod. des Glutins. In trockner Form enthält das Dispargen 30% Ag. — *Gelopol* werden Geloduratkapseln genannt, welche Phenylcinchoninsäure enthalten. — *Aguttan* ist der geschützte Name für Oxychinolinsalicylsäureester. — *Kreolacsirup* ist ein Ersatzpräparat für die französische Spezialität Sirop Famel. — *Mekonal*, ein neues Schlafmittel in Tablettenform, enthält pro Stück 0,003 g Morphinchlorhydrat, 0,15 g diäthylbarbitursaures Na, 0,3 g Acetylsalicylsäure. — *Noventerol*, ein neues Darmadstringens, soll das Al-Salz einer Tannin-Eiweißverb. sein; es enthält 50% Tannin und 4% Al und ist in Wasser und den organischen Lösungsmitteln unl. — *Paralaudin* ist Diacetyldihydromorphin und soll wie das Dihydromorphin selbst als Morphinersatzmittel dienen. — *Perodont* wird eine neue Sauerstoffzahnpaste genannt.

Cymarin ist ein Dauerhefepräparat, welche keine gärungsfähigen Kohlenhydrate enthält. — *Pyrochinin* ist ein Chinin-Pyramidondoppelsalz der Camphersäure, das 26% Camphersäure, 43% Chinin und 30% Pyramidon enthält. — *Wisbola*-Fußstreupulver ist ein Wismut-Bolus-Salicylpräparat. — *Panchelidon* soll sämtliche Alkaloide des Chelidonium majus, ferner ein an der Wrkg. ebenfalls beteiligtes Harz enthalten. — *Katacidtabletten* werden Tabletten genannt, welche eine H_2O_2-Carbamidverb. enthalten und zur Trinkwassersterilisation im Felde empfohlen werden. Nach P. Köthner besitzen die Tabletten die angegebene Wrkg., in 15 Min. das W. keimfrei zu machen, nicht. — *Theacylon* ist Acetylsalicyltheobromin, eine einheitliche, gegen schwache SS. beständige, den Magen im allgemeinen unzersetzt passierende Verb., welche durch schwache Alkalien, also im Darm, leicht gespalten wird. (Pharmaz. Ztg. **60**. 223. 3/4.; 298. 5/5.; 339. 22/5.; 369. 5/6.; 409—10. 23/6.; 439. 7/7; 456. 14/7.; 488. 28/7.; 496. 31/7.; 520. 11/8.; 539. 18/8.; 569—70. 1/9. 1915.) Düsterbehn.

C. Mannich und **F. Schirmer**, *Abetolpillen.* Diese von der Pharmakon-Gesellschaft, Frankfurt a. M., als Mittel gegen Rheumatismus, Ischias, Gicht etc. in den Handel gebrachten Pillen enthalten als wirksamen Bestandteil Natriumsalicylat, und zwar 7,1 g pro 100 Pillen, die mit 6,50 Mark verkauft werden. (Apoth.-Ztg. **31**. 67—68. 9/2. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) Düsterbehn.

Agrikulturchemie.

Edward John Russell, *Die Grundlagen der Ernteerzeugung.* Bericht über den Stand der agrikulturchemischen Forschung. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1838—58. Dezember. [18/11.*] 1915. Vortr. vor der Chem. Soc.) Franz.

Bronislaw Niklewski, *Der Einfluß der Verteilung von stickstoffhaltigen Düngemitteln und Stroh im Boden auf die Pflanzenproduktion.* Es wurden Verss. angestellt über die Aufnahme der Nährstoffe durch die Pflanze aus wss. Lsg., insbesondere über die Wrkg. einiger *N-Dünger* auf die Entw. der Pflanzen in Beziehung zu der Menge Erde, mit der sie vermischt werden. Die Ergebnisse der mit Hafer

durchgeführten Düngungsverss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Bei N-Düngung bestimmt neben der absol. Menge die Konzentration des Nährstoffs im Boden wesentlich die Pflanzenproduktion. Durch Unterbringung des $(NH_4)_2SO_4$ in einer Schicht wurde derselbe Mehrertrag erzielt, wie durch die doppelte Menge des mit Erde vermischten Düngers. Der Einfluß der Verteilung ist bei den N-Düngern recht verschieden; er hängt mit der Diffusionsgeschwindigkeit der Körper im Boden zusammen. Der größte Einfluß zeigt sich bei *Pepton*, der geringste bei *Salpeter*, die Mitte hielt $(NH_4)_2SO_4$ und der Jauche-N. Durch entsprechende Verteilung des Düngers kann der Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit gemindert werden, wodurch sich der Wert des Düngemittels ändern kann. Durch Vermischung mit Erde, in niederer Konzentration wirkte am besten Salpeter, schwächer NH_3, am schwächsten Pepton. In einer Schicht untergebracht, wirkte am besten Pepton, am schwächsten Salpeter, NH_3 hielt die Mitte. Die Konzentration des Düngemittels scheint den Verlauf mikrobiologischer Prozesse stark zu beeinflussen. Strohzusatz wirkt auf die Ausnutzung des $(NH_4)_2SO_4$ bei niedriger Konzentration des Salzes ungünstig, bei höherer Konzentration günstig. Auf die Ausnutzung des Salpeters in niedriger Konzentration wirkt das Stroh günstig, bei höherer Konzentration war es unwirksam. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **18**. 674—90. Dez. 1915. Dublany-Lemberg.) SCHÖNFELD.

O. Reitmair, *Die Talbotschlacke als Düngemittel.* (Unter Mitwirkung von **Th. Alexander**.) Feldmäßige Verss. ergaben, daß die Wrkgg. von Phosphatmehl aus Talbotschlacke und aus Thomasschlacke als einander gleichwertig zu betrachten sind. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **19**. 14—44. Januar.) SCHÖNFELD.

E. Rost, *Zur Physiologie und Toxikologie des Eosins.* SCHANZ (Münch. med. Wchschr. **62**. 979) hat es als Tatsache hingestellt, daß mit Eosingerste gefütterte Schweine infolge der Eigenschaft des Eosins, als Photosensibilisator zu wirken, bei Belichtung schwere Gesundheitsschädigungen erleiden. Die an mehreren Tierarten vorgenommenen Verss. haben bewiesen, daß eine derartige Wrkg. des Eosins nicht besteht. Am Menschen angestellte Unterss. lassen denselben Schluß auch für diesen zu. Die Fähigkeit des Eosins, unter bestimmten Verhältnissen sich mit Lichtenergie zu beladen und auf Zellen und Zellkomplexe in Ggw. von O_2 überraschende physiologische Wrkgg. auszuüben, besitzt für praktische Verhältnisse keine toxikologische Bedeutung. (Med. Klinik **11**. 994—96. 5/7. 1915. Berlin.) BORINSKI.

Fritz Schanz, *Zur Eosinfärbung der Futtergerste.* (Vgl. vorst. Ref.) Eine Erwiderung auf die vorstehend referierten Ausführungen von ROST. (Med. Klinik **11**. 1403—24. Sep.) BORINSKI.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Ed. Liesegang, *Vom Malachit. Nebst allgemeinen Bemerkungen über Metamorphosenbildung.* Wenn der Malachit das eine Mal in vollkommenen Pseudomorphosen nach den Krystallen seiner Vorstufen auftritt, das andere Mal nierige Gestalt zeigt, so ist bei physikalisch-chemischer Betrachtung sehr wohl eine Verwandtschaft zwischen den Pseudomorphosen und den Nierenformen vorhanden, wie folgende Verss. zeigen. Ein Steinsalzwürfel wird in verd. Silbernitratlsg. geschüttelt, es entsteht eine Trübung und dann ein Nd. von Chlorsilberpulver. Wird dagegen konz. Silbernitratlsg. genommen und als Reserve noch festes Silbernitrat zugefügt, so entsteht eine Pseudomorphose. Quantitative, nicht qualitative Unterschiede

führen also zur Pseudomorphose oder zu einer andersgelagerten Fällung. In schwacher Silbernitratlösung reagiert NaCl als Lsg., sind aber mehr Silbernitratmoleküle stets vorhanden, als NaCl-Moleküle in Lsg. gehen, so erfolgt Pseudomorphosenbildung. Bei mittleren Konzentrationen entsteht auf dem Krystall eine zusammenhängende Chlorsilberkruste, durch die weiterhin das gelöste NaCl dem Silbernitrat entgegenwandert. Entstehen in geeigneten Fällen semipermeable Membranen, d. h. solche, welche das W. viel leichter durchlassen, als das eine oder andere der Salze, so kommt es zu einem Turgor, der die Membran sprengt und die innere Fl. vortreibt, welche alsdann wieder durch eine Haut umschlossen wird (Beispiel die Silicatschläuche). Auf diesem Wege gelangt man zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen echten und Umhüllungspseudomorphosen und weiterhin nierenförmigen Gebilden. (Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 264—70. 14/12. 1915.)
ETZOLD.

A. Schoenflies, *Über Krystallstruktur* (II). Die früheren Ausführungen (Ztschr. f. Krystallogr. **54**. 545; C. **1915**. II. 93) werden auf regelmäßige Strukturen von allgemeinerem Bau, z. B. solche, zu deren Deckoperationen keine Drehungen, sondern nur Schraubungen gehören usw., ausgedehnt. Zunächst werden geometrische Hilfssätze behandelt, dann die Deckoperationen und der Symmetriecharakter der Punktsysteme unter Anführung von Beispielen besprochen. Hierauf wird der Begriff des Fundamentalbereichs bei den Gruppen allgemeinster Art, sowie des Symmetriecharakters und der Atomqualität behandelt. Die Schlußkapitel beschäftigen sich mit den enantiomorphen Strukturen und den Übersymmetrien. Auf Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. (Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 321 bis 352. 15/2. Frankfurt a. M.) ETZOLD.

A. Beutell und **Fr. Lorenz**, *Synthese von Speiskobalt und Löllingit.* Die Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1915**. 359; C. **1915**. II. 284 als wünschenswert bezeichneten Synthesen wurden entsprechend der Darst. der Desminhydrate (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1915**. 4; C. **1915**. I. 397) durchgeführt. Chemische Verbb. mußten sich nach völliger Sättigung durch Gewichtskonstanz in einem mehr oder weniger ausgedehnten Temperaturintervall bemerkbar machen. Die Verss. wurden im zugeschmolzenen, vorher mit der BEUTELLschen Quecksilberluftpumpe evakuierten Rohr vorgenommen. Versuchstempp. 275—618°. Apparatur und Tabelle über Arsentension siehe im Original. Die Ergebnisse stellen Vff. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die unter dem Namen Speiskobalt und Chloanthit zusammengefaßten Mineralien entsprechen keiner einfachen Formel, sondern sind Mischungen von verschiedenen Arseniden. — 2. Die langsame Oxydation mit Luft gestattet eine quantitative Trennung dieser Mischungskomponenten. — 3. In dem untersuchten Speiskobalt Varietät 2 von Riechelsdorf, dem die empirische Zus. $As_{2,37}Co$ zukam, wurden die Arsenide As_3Co, As_5Co_2 u. As_2Co nachgewiesen, welche in folgender Weise gemischt sind: 63% As_3Co, 30% As_5Co_2 u. 7% As_2Co. — 4. Durch Synthese neu dargestellt sind die Arsenide $AsCo$, As_3Co_2, As_2Co, As_5Co_2, u. As_3Co. — 5. Nach den synthetischen Verss. erscheint es möglich, daß außer den 3 im Riechelsdorfer Speiskobalt gefundenen Arseniden auch $AsCo$ u. As_3Co_2 auftreten. — 6. Die Synthese der Kobaltarsenide läßt die Entstehung des Speiskobalts auf pyrogenem Wege zu; bei gesättigtem Arsendampf besitzen die höchsten Arsenide die höchsten Bildungstempp. — 7. Freies As ist im Speiskobalt nicht enthalten. — 8. Der Tesseralkies stellt ein Gemisch von As_3Co mit niederen Arseniden dar und gehört daher in die Gruppe des Speiskobalts. — 9. Der Reichensteiner Löllingit entspricht keiner bestimmten Formel, sondern besteht wesentlich aus einer Mischung von As_3Fe_3 (ca. 61%) und As_2Fe (ca. 36%), die Anwesenheit von As_3Fe_4 ist nicht sichergestellt. — 10. Durch Synthese neu dargestellt ist das Eisen-

arsenid As_3Fe_2. — 11. Die Ggw. von AsFe muß in den Löllingiten angenommen werden, welche weniger als 66% As enthalten. — 12. Der S-Gehalt des Löllingits rührt von beigemengtem Arsenkies her. — 13. Die beiden Hauptkomponenten des Löllingits (As_3Fe_2 u. As_2Fe) sind auch mikroskopisch festzustellen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 10—22. 1/1. Breslau.) ETZOLD.

Hans Leitmeier, *Über das Tonmineral Montmorillonit und das Tonerdephosphat Planerit.* Krystallisierter *Montmorillonit* begleitet bulgarische Kupfererze (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 562; C. **1910**. II. 1324) und bildet unregelmäßig geformte, sehr weiche, dem Ansehen nach dichte MM. mit teilweise pisolithartiger Struktur, lichtgelblichgrauer Farbe, ausgesprochenem Fettglanz auf den muschelförmigen Bruchflächen. Die Substanz war 1909 vollkommen isotrop (Gel), 1912 aber erwies sie sich größtenteils als doppeltbrechend (Krystalloid), hatte also eine Umwandlung durchgemacht, wie sie von gleicher Kürze im Bereich der Silicate wohl noch nicht beobachtet worden ist. Nach weiteren drei Jahren fehlten kolloide Partien fast vollständig. Die mikroskopische Prüfung ergab ein teils faseriges, teils körniges Gefüge sehr kleiner Teilchen. Vor dem Lötrohr wird ohne Veränderung der Form und ohne Aufschäumen das W. abgegeben und tritt mittelschwer Schmelzung zu einem im Innern durchsichtigen, gelben Glas ein. Eine 1912 durchgeführte Analyse ergab die unter 1. stehenden Zahlen, aus denen, wenn Fe_2O_3 als Vertreter des Al_2O_3 angenommen wird, die Formel $Al_2O_3 \cdot 4SiO_3 \cdot 6H_2O$ oder $Al_2Si_4O_{11} \cdot 6H_2O$ (Montmorillonit) folgt. Der Montmorillonit war bisher nur in Gelform bekannt, muß aber nach den jetzigen Befunden wohl als eine chemische Verb. betrachtet werden. Dafür, daß kein Gelgemenge vorliegt, spricht neben anderem auch die schwere Löslichkeit in HCl, im übrigen stimmt das bulgarische Mineral vollständig mit dem Montmorillonit überein (vollkommene Löslichkeit in H_2SO_4). Bezüglich der Natur der Gele hält Vf. die Erklärung VON WEIMARNS für die einfachste, nach der Gläser und Gele nur viel höher disperse Systeme sind, als die betreffenden Kolloide, und von selbst durch Kornvergrößerung niedriger dispers werden. — *Planerit.* Auf der Manganlagerstätte der Arschitza bei Jakubeny in der Bukowina resultieren aus der Zers. von Kieselmanganlinsen im Glimmerschiefer Manganoxyde, Limonit u. ein weißes oder durch Kupfergehalt blaues Mineral. Letzteres ist ein stark an der Zunge klebendes Gel, dessen Härte etwas unter 2 liegt. Die blaue Substanz ergab die Zus. 2., aus der Vf. herleitet, daß bei 100° chemische Identität mit dem Cöruleolactin herrscht. Auf die Formel desselben $CuO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 4P_2O_5 \cdot 20H_2O$ wird man auch durch HERMANNS Analyse für den Planerit geführt, wenn man annimmt, daß CuO zum Teil durch FeO vertreten ist. Vf. gelangt dazu, daß *Cöruleolactin* und *Planerit* identisch sind, erstere Bezeichnung als die jüngere daher fallen gelassen werden muß, u. daß sein Phosphat von Jakubeny die Gelform des Planerits ist. Das weiße Mineral der letzteren Lagerstätte hat Zus. 3., aus der sich gleichfalls das Verhältnis $Al_2O_3 : P_2O_5 = 3 : 2$ ergibt, so daß kupferfreies Gel vom Planerit vorliegt. Durch den Vers. ließ sich nachweisen, daß die weiße Substanz 5,8% CuO zu adsorbieren vermag (verwendet wurde 2%ige Lsg. von Kupferammoniumsulfat), im blauen Planerit von Jakubeny ist der stöchiometrische Gehalt an CuO demnach ein zufälliger. Nach alledem „erscheint der Schluß wohl berechtigt, daß Planerit (also auch der von diesem irrtümlich abgetrennte Cöruleolactin) ein Tonerdephosphat, chemisch vom Wavellittypus, sei, das mechanisch CuO beigemengt enthält und sowohl in krystallisierter Form, als auch als Gel vorkommt. Die Beschreibungen der krystallisierten Planeritvorkommen lassen es als wahrscheinlich erkennen, daß auch diese Vorkommen ursprünglich kolloider oder, besser gesagt, dispersoider Natur waren".

	MgO	CuO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2 (l.)	P_2O_5	H_2O	Unl.	Summe
1.	2,28	—	1,26	19,74	4,14	50,14	—	22,61	—	100,17
2.	0,18	3,81	—	30,46	0,54	0,16	29,06	34,07	1,49	99,77
3.	0,36	—	Sp.	31,00	0,92	0,21	28,84	34,78	2,55	98,66.

(Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 353—71. 15/2. Wien.) ETZOLD.

A. H. Means, *Neue Mineralvorkommen im Tintic Distrikt, Utah.* Geokronit, Adamit, Daubreit, Bismit werden kurz erwähnt, dann wird ausführlicher auf den *Bismutit* eingegangen, der in der Victoriamine zusammen mit Quarz, Baryt, Argentit, Hornsilber und etwas gediegen Gold vorkommt. *Arsenobismit*, ein neues Mineral, tritt in der Mammoth Mine in großen Mengen vergesellschaftet mit Limonit, Baryt, Erinit und Mixit auf. Durch Zerkleinern, Sieben und Schütteln wurde Material für die Analyse erhaltan, welche den in HCl unl. Teil darstellt. Von dem W. können nach Verss. 0,38% als hygroskopisch betrachtet werden. Wenn man nun die durch die Formeln geforderten Abzüge für beigemengten Anglesit, Mixit und Limonit macht, das verbleibende Fe_2O_3, CaO, Sb_2O_3 und Al_2O_3 als isomorph mit Bi_2O_3 auffaßt und das hygroskopische W. in Abzug bringt, so erhält man die Formel $4Bi_2O_3 \cdot 3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ (bei Einrechnung des gesamten W. lautet die Formel $2Bi_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$). Das Mineral hat gelbgrüne Farbe mit einem Stich ins Braune, es bildet kryptokrystalline Aggregate, hat Härte ca. 3, D. 5,70. Die seither bekannten Bi-Arseniate Atelestit und Rhagit weichen in den Eigenschaften und der chemischen Zus. so erheblich ab, daß Vf. die neue Bezeichnung für hinreichend begründet hält.

Bi_2O_3	As_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CuO	CaO	MgO	SO_3	H_2O-	H_2O+	P_2O_5	Sb_2O_3	PbO	Summe
28,17	10,59	3,88	0,44	0,12	0,62	Sp.	0,46	1,09	1,43	0,04	1,26	1,12	99,14.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **41**. 125—30. Januar. Boston, Mass.) ETZOLD.

E. Wittich, *Die Salzlager am Ojo de Liebre an der Westküste von Niederkalifornien.* Die Salzlager entstehen unter unseren Augen im Wüstenklima, indem sich der Stille Ozean zurückzieht, und eine vorgelagerte Barre vor starken Überflutungen schützt. Unter der am Meere dünnen, in größerer Entfernung bis 30 cm starken Schicht von krystallisiertem Salz (Zus. unten) befindet sich ein Salzschlamm, der reich an organischen Resten ist und auffallenderweise vollkommen klare, große Gipskrystalle enthält. Aus ihm erneuert sich unter gegebenen Bedingungen die Salzschicht, deren jetziger Inhalt auf 14000000 Tonnen geschätzt wird.

NaCl	$CaSO_4$	$MgSO_4$	H_2O	Organ. Subst.	Unl.	Summe
77,41	7,14	3,66	5,16	1,14	5,19	99,70.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 25—32. 15/1. Mexiko.) ETZOLD.

A. Becker und **P. Jannasch**, *Radioaktive und chemische Analyse der Uranpechblende von Joachimsthal.* Vff. untersuchten eine homogene, von Begleitsubstanzen freie *Pechblende*. Die radioaktiven Messungen (Messung der Emanation mit dem Emanometer) wurden mit Lsgg. und mit Schmelzen ausgeführt. Ergebnis der chemischen Analyse (zwei Versuchsreihen): U_3O_8 76,41, 76,82%; Fe_2O_3 4,15, 4,00%; PbO 4,67, 4,63%; Bi_2O_3 0,63, 0,67%; As_2O_5 0,99, 0,82%; Sb Spuren; ZnO 0,08, 0,22%; MnO 0,13, 0,04%; SiO_2 5,57, 5,07%; CaO 3,03, 2,45%; MgO 0,13, 0,19%; K_2O 0,16, 0,28%; Na_2O 1,21, 1,19%; seltene Erden 0,43, 0,52%; H_2O 3,25%; S 1,37, 1,15%; Summe (abzüglich $S : O = 0,68$, 0,57%): 101,53, 100,73%. Für den

Zusammenhang zwischen *Uran-* u. *Radium*gehalt der untersuchten Pechblende ergibt sich folgendes: Nimmt man den Mittelwert der chemischen Analysen für U_3O_8 zu 76,61%, und setzt man für das At.-Gew. des Urans den Wert von HÖNIGSCHMIDT (238,17), so ergibt sich ein Urangehalt von 64,97%. Durch Hinzunahme des gefundenen Ra-Gehaltes ergibt sich aus Lsgg. Ra : Ur $= 3{,}383 \times 10^{-7} \pm 1{,}0\%$, aus Schmelzen Ra : Ur $= 3{,}415 \times 10^{-7} \pm 0{,}7\%$. Den letzteren Wert betrachten Vff. als endgültiges Ergebnis. Die Zerfallskonstante des Urans berechnen Vff. unter der Voraussetzung, daß Ur u. Ra sich in der untersuchten Pechblende im Gleichgewicht befinden, zu $\lambda_{Ur} = 4{,}53 \times 10^{-18}$ [sec^{-1}] und die Halbwertszeit T_{Ur} zu $4{,}85 \times 10^9$ Jahre. Eine Erörterung der zeitlichen Verhältnisse beim Zerfall des Urans zeigt, daß Ur u. Ra zur Herst. des Gleichgewichtes einer Zeit von $1{,}5 \times 10^7$ Jahren benötigen. Da dieser Wert gegenüber dem geologischen Alter der hier in Betracht kommenden Formationen klein erscheint, so ist kaum am tatsächlichen Vorhandensein des Gleichgewichtes in den primären Uranmineralien zu zweifeln. Für das Verhältnis Pb : Ur ergeben die Analysen den Wert 0,0664, in Übereinstimmung mit den Resultaten früherer Unterss. Zur B. der beobachteten Bleimenge müßte eine Zeit von mindestens $0{,}5 \times 10^9$ Jahren erforderlich sein. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **12**. 1—34. 27/4. [7/1.] 1915. Heidelberg. Univ. Radiolog. Inst.) BUGGE.

Analytische Chemie.

H. S. Grindley und **M. E. Slater**, *Die quantitative Bestimmung der Aminosäuren der Futtermittel mittels der Methode von van Slyke.* Teil II. (Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1778; C. **1915**. II. 673.) Mitbearbeitet von **H. C. Eckstein** und **J. C. Ross**. Die erhaltenen Resultate in bezug auf den Gehalt an Aminosäuren stimmen im allgemeinen mit den von NOLLAU (Journ. of Biol. Chem. **21**. 611; C. **1915**. II. 853) nicht überein. Aus den angestellten Verss. folgt, daß der Gehalt an freien, bezw. gebundenen Aminosäuren ausgedrückt in Prozenten des gesamten N bei den verschiedenen *Futtermitteln* stark variiert. Ausgedrückt in Prozenten des Futtermittels variiert die Verteilung des N in freien u. gebundenen Aminosäuren ebenfalls sehr stark. Die hohen Resultate für Humin-N, die bei der direkten Analyse der Futtermittel nach der VAN SLYKEschen Methode erhalten werden, sind wahrscheinlich, wenigstens teilweise, durch das Vorhandensein von Kohlenhydraten während der Proteinhydrolyse bedingt. Zum Teil kann der hohe Humin-N-Gehalt auch durch das Vorhandensein von Cellulose bedingt sein, die in mechanischer Weise die völlige Proteinhydrolyse verhindert. Die hohen Humin-N-Resultate stellen eine Fehlerquelle dar bei der direkten Anwendung der Methode von VAN SLYKE zur Best. der freien und gebundenen Aminosäuren, sowie der Amide der Futtermittel. In bezug auf die Einzelheiten sei auf die Tabellen des Originals verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2762—69. Dezember. [4/10.] 1915. Urbana. Univ. of Illinois. Dept. of Animal Husbandry.) STEINHORST.

F. Liebert, *Scheinbarer Umschlag von Indicatoren* (vgl. DE VRIES, S. 360). Vf. macht auf die Färbungen einiger *Farbstoffe* mit konz. Laugen u. mit konz. H_2SO_4 aufmerksam, welche in manchen Fällen den zu erwartenden Färbungen gerade entgegengesetzt sind. Die Angabe im Lehrbuch von TREADWELL, daß konz. Alkalilsgg. mit *Phenolphthalein* nicht titriert werden können, weil der Indicator entfärbt und zers. wird, und daß bei Verd. die rote Farbe nicht mehr erscheint, ist nicht ganz richtig. KOH 1 : 1 entfärbt den Farbstoff augenblicklich, bei unmittelbar darauffolgender Verd. tritt die Farbe nach einiger Zeit teilweise zurück; bei vorsichtigem Zusatz von S. zur entfärbten alkal. Lsg. tritt die rote Farbe in voller

Stärke zurück. Aber auch konz. H_2SO_4 kann einen scheinbaren Umschlag geben mit Phenolphthalein, Dimethylamidoazobenzol und Methylorange, indem sie sich mit diesen rot, bezw. gelb färbt, d. h. eine alkal. Rk. zeigt. Bei Verd. tritt die n. Farbe zurück. In der nachstehenden Tabelle sind die Färbungen der Farbstoffe 1. mit konz. H_2SO_4 (Gruppenfarbe), 2. bei Verd. der sauren Lsgg., 3. die Färbungen der alkal. gemachten verd. Lsgg. angegeben:

Farbstoff	Gruppenfarbe	Bei Verd.	Alkal. Farbe
Methylenblau	grün	blau	grün → farblos
Saphranin	„	rot	rot
Neutralrot	„	„	gelb
Rubrin	gelb	„	rosa → farblos
Fuchsin	„	braunrot	rosa → farblos
Krystallviolett	„	grün	violett
Gentianaviolett	„	„	„
Auramin G	hellgelb	gelb	gelb → farblos
Phenolphthalein	gelbrot	farblos	rot
Rosolsäure	gelb	gelb	„
Benzopurpurin	blau	hellblau	hellrosa
Kongorot	„	blau	rot
Tropäolin	blauviolett	rot	gelb
Tropäolin O	orangegelb	orangegelb	rotorange
Dimethylaminoazobenzil	gelb	rot	gelb
Methylorange	„	„	„

Die scheinbar alkal. Rk. einiger Indicatoren mit konz. H_2SO_4 tritt danach in den Fällen auf, wenn die Gruppenfarbe mit der alkal. Farde identisch, und der Farbstoff gegen Alkali unbeständig ist. — Bei einem *Chinonimidfarbstoff* ist die scheinbar alkal. Rk. mit konz. H_2SO_4 dann zu erwarten, wenn der Farbstoff alkaliunecht, und wenn seine alkal. Farbe grün ist; *Di- und Triphenylmethanfarbstoffe* zeigen die Erscheinung, wenn sie alkaliunecht und in alkal. Lsg. gelb oder gelbrot sind. Für Azofarbstoffe läßt sich noch keine Regel aufstellen. (Chemisch Weekblad **12**. 1088—91. 11/12. [9/11.] 1915. Helder, Hydrograph. Lab. d. Reichsinst. f. Fischereiunters.) SCHÖNFELD.

G. Tschermak, *Über die möglichen Fehler der Silicatanalysen und das Mischungsgesetz der alkalifreien Aluminiumaugite.* Zu seiner Auffassung (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1915**. 225; C. **1915**. I. 1182) und den Einwendungen BOEKES (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1915**. 422; C. **1915**. II. 433) zeigt Vf. an Beispielen, daß nicht bloß ältere, sondern auch aus jüngster Zeit stammende Silicatanalysen infolge von Beobachtungsfehlern und Unreinheit des Materials gegenüber den Forderungen der Theorie erhebliche Differenzen ergeben können. Sodann geht Vf. auf die alkalifreien Aluminiumaugite ein, unterwirft die Analysen einer Kritik, zeigt, daß die bei weitem größte Zahl derselben zugunsten des von ihm aufgestellten Mischungsgesetzes spricht, und daß letzteres daher so gut, als jetzt möglich, begründet ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 1—9. 1/1.) ETZOLD.

J. P. Bonardi und **C. James**, *Die Trennung von Yttrium aus Yttriumerden.* Teil III. (Teil II: Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1418; C. **1914** II. 804.) Es wird eine Reihe von fraktionierten Ausfällungsmethoden der *Yttriumerden* zur

Isolierung u. Reindarstellung des *Yttriums* beschrieben. In bezug auf die Einzelheiten ist auf das Original zu verweisen. Zu den Ausfällungen sind verwendet: Ammoniumsebacat, Azobenzolsulfosäure, Kaliumsulfit, Natriumcitrat, Natriumwolframat, Natriumtartrat, Natrium-m-nitrobenzoat, Ammoniumcamphorat, Natriumphenoxyacetat und Kaliumcobalticyanid, zur Herst. reinen Yttriums ist die Verwendung des Kaliumcobalticyanids eine der geeignetsten u. schnellsten Methoden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2642—45. Dezember. [11/10.] 1915. Durham. New Hampshire. Col. Chem. Lab.) STEINHORST.

G. **Röhl**, *Über die Titanbestimmung in Ferrotitan.* Es wurden an *Ferrotitanen* die bekannten gravimetrischen *Ti-Beststt.* durchgeprüft und dabei festgestellt, daß die Methode nach GOOCH unter Verwendung der von THORNTON angegebenen Zerstörung der Weinsteinsäure die zuverlässigsten Resultate gibt, wobei jedoch auf die Abtrennung von Al und P in den meisten Fällen Rücksicht zu nehmen ist. Gegenüber den titrimetrischen Methoden ergeben sich zu niedrige Werte. Die Methylenblaumethode nach MURPHY (Diss. Darmstadt 1913) und die Titration mit Eisenchloridlsg. und Methylenblau als Indicator nach KNECHT (Chem.-Ztg. **38**. Repert. 114) geben sehr gut übereinstimmende Resultate; die letztere ist besonders empfehlenswert wegen der einfachen Feststellung des Wirkungswertes der Titerfl. (Chem.-Ztg. **40**. 105—6. 2/2. Mülheim-Ruhr.) JUNG.

Jaroslav Milbauer, *Beitrag zur raschen Beurteilung des sogen. Antimonglases.* Verss. über die zur Beurteilung des *Antimonglases* empfohlene qualitative Probe mit *verd. HCl* oder *Weinsäure* haben ergeben, daß sich am besten zur Sb-Best. in Glas eine mit 4 Teilen H_2O verd. HCl eignet. (Chem.-Ztg. **40**. 108. 2/2. Prag.) JUNG.

Emile Saillard, *Einwirkung der Kupferlösungen auf die Saccharose. Bestimmung des Invertzuckers in Gegenwart von Saccharose.* (Vgl. L. MAQUENNE, S. 362.) Die reduzierenden Zucker können in Ggw. von Saccharose nicht ohne weiteres mittels Kupferlsgg. bestimmt werden, weil die Saccharose von der Kupferlsg. ebenfalls angegriffen wird, und zwar um so stärker, je mehr freies Alkali die Kupferlsg. enthält. Unter bestimmten Reduktionsbedingungen (Temp., Art der Kupferlsg. etc.) ist die Einw. der Kupferlsg. auf die Saccharose nicht konstant, sondern bei gleichbleibender Saccharosemenge von der Menge an vorhandenem Invertzucker abhängig. — Zur ersten Versuchsreihe wurde BERTRANDsche Kupferlsg. benutzt. Angewandt wurden je 20 ccm der blauen Lsg., der alkal. Lsg. und der wechselnde Mengen von reiner Saccharose und reinem Invertzucker enthaltenden Zuckerlsg. Erhitzt wurde 10 Minuten im sd. Wasserbade; die Filtration erfolgte ohne vorherige Abkühlung. Zur zweiten Versuchsreihe wurde eine Lsg. von 69,26 g Kupfersulfat pro l und eine Lsg. von 346 g Seignettesalz und 130 g NaOH pro l benutzt. Verwendet wurden je 10 ccm der blauen und alkal. Lsg. und 50 ccm Zuckerlsg. Erhitzt wurde 22 Minuten im Wasserbade auf 62—64°; die Filtration erfolgte ohne vorherige Abkühlung.

In der ersten Versuchsreihe vermindert eine Zunahme des Invertzuckergehaltes die Einw. der Kupferlsg. auf die Saccharose, letztere scheint also durch den Invertzucker geschützt zu werden. Die zweite Versuchsreihe führt zu entgegengesetzten Schlußfolgerungen. Letztere ermöglichte die folgende Methode zur Best. des Invertzuckers in den Prodd. der Zuckerfabrikation. Man geht von der normalen, filtrierten und mit Bleizucker gereinigten, saccharimetrischen Lsg. aus, polarisiert sie, fällt einen ev. Bleiüberschuß durch etwas trockene Soda, filtriert und bestimmt in 50 ccm Filtrat den reduzierenden Zucker nach der zweiten Versuchsreihe. Handelt es sich um Zuckerrüben, so verwendet man sehr feinen Brei und reinigt

den Saft mit Bleizucker oder mit SO_2 u. trockenem $CaCO_3$. — Will man erfahren, ob ein Zucker reduzierende Stoffe enthält, so erhitzt man das blaue Filtrat der ersten Reduktion nochmals 22 Minuten. Liefert das zweite Erhitzen weniger Cu als das erste, so enthält der Zucker reduzierende Substanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 591—93. [15/11.* 1915].) DÜSTERBEHN.

O. Schumm, *Untersuchungen über den Zuckergehalt des Blutes unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen.* III. Mitteilung. (I. und II. Mitteilung: SCHUMM und HEGLER in den Mitteilungen aus den Hamburger Staatskrankenanstalten **1913**. Bd. XII. Heft 13 und Bd. XIII. Heft 15.) Die sogenannte Restreduktion des Blutes ist nicht, wie GRIESBACH und STRASZNER (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 199; C. **1914**. I. 576) angeben, lediglich ein Prod. der alten BANGschen Methode. Vf. hat in vergorenen Blutauszügen auch mit der Methode von LEHMANN-MAQUENNE reduzierende Substanz nachweisen können. Die benutzte Bäckerhefe lieferte bei der Digestion mit W. ausnahmslos wasserlösliche, reduzierende Substanz. Es ist nicht bekannt, ob und in welchem Umfange die neben dem Traubenzucker vorhandenen reduzierenden Bestandteile der eiweißfreien Blutauszüge bei den Gärungsvorgängen zerstört werden. Die in früheren Arbeiten des Vfs. angegebenen Maximalzahlen für die Restreduktion sind insofern zu hoch, da ein ziemlich bedeutender Anteil der unvergärbaren reduzierenden Substanz aus der Hefe stammt. Aus den gleichen Gründen muß der in früherer Arbeit angenommene Wert für den Gehalt des Blutes an vergärbarem Zucker bei gesunden Menschen als zu niedrig gelten. Bei der Anwendung von BERTRANDs Methode auf vergorene eiweißfreie Blutauszüge entging sogar ein Teil des in der vorgeschriebenen Zucker-Kupferlsg. (MÖCKEL) enthaltenen Traubenzuckers der Best. — Außerdem zeigten vergleichende Unterss. über die *Blutzuckerbestst.* von BANG, BERTRAND und LEHMANN-MAQUENNE, daß BANGs Mikromethode bei normalem menschlichen Blute ebenso hohe Werte wie BANGs alte Methode ergibt. Es empfiehlt sich, bei BANGs Mikromethode die Titration unter Einleiten von CO_2 auszuführen. Diese Methode bietet bei Best. der zwischen 0,05 u. 0,1 mg liegenden Reduktionswerte z. B. zum Studium der Hypoglykämie beträchtliche Schwierigkeiten. Die Methode von LEHMANN-MAQUENNE ist ebenso für die Unters. des menschlichen Blutes sehr geeignet. Sie ergab jedoch bei niedrigen Blutzuckerwerten durchweg etwas niedrigere Werte als die alte BANGsche Methode. Die alte BANGsche Methode besitzt eine ziemlich allgemeine Anwendbarkeit. Es ist ratsam, sie nur auf gut enteiweißte Blutauszüge anzuwenden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **96**. 204—35. 16/12. [6/11.] 1915. Chem. Lab. des Allgem. Krankenhauses Hamburg-Eppendorf.) PFLÜCKE.

Siegmund Holzmann, *Ein für die annähernde Wasserbestimmung in Würsten brauchbares Verfahren.* Die von FUNKE, Berlin, in den Handel gebrachte Butterwasserwage „*Fucoma*“ läßt sich für eine annähernde Best. des Wassergehaltes von Würsten gut verwenden. Das 10 g-Gewicht der Butterwasserwage wird durch ein 7,5 g-Gewicht ersetzt und damit genau 2,5 g des vorbereiteten Wurstbreies eingewogen. Nach Abnehmen des 7,5 g-Gewichtes wird die fehlende Menge durch Erdnuß- oder Sesamöl auf 10 g ergänzt. Mittels der beigegebenen Zange wird nun der Aluminiumbecher in einer klein brennenden Bunsenflamme unter Umschwenken kurz erhitzt, bis die Wurstmasse im Öl gleichmäßig verteilt, und das Entweichen des Wasserdampfes eingeleitet ist. Für die weitere Austreibung des W. wird die Fucomazange mit dem Becher in ein Gestell eingespannt und in geneigter Stellung etwa 15 Minuten in einer Höhe von etwa 10—15 cm über der klein brennenden Bunsenflamme sich selbst überlassen. Das W. entweicht hierbei

unter ganz ruhigem Kochen. An dem Verhalten des sich bildenden Schaumes ist das herannahende Ende der Wasserverflüchtigung deutlich zu erkennen. Man nimmt nun den Becher mit Zange vom Gestell ab und erhitzt noch einige Male in der Flamme selbst. Das Auftreten einer kleinen Menge Öldampf zeigt die Beendigung des Vorganges an. Nach dem Erkalten des Bechers wird gewogen und das Gewicht mit 4 multipliziert. — Empfehlenswert ist, die Fucomawasserbest. in Wurstwaren vorerst nur als Ausscheidungsverf. für zu beanstandende Proben zu benutzen und unzulässig hohe Wassergehalte nach einem amtlichen Verf. nachzuprüfen. Das Verf. ist bisher hauptsächlich bei billigen Brühwurstwaren zur Anwendung gekommen. (Pharm. Zentralhalle **57**. 1—3. 6/1. 1916. [11/12. 1915.] München.)
DÜSTERBEHN.

H. Winkelmann, *Die Verwendung und Bewertung starrer Maschinenfette in chemischen Betrieben.* Der Vf. bespricht die Anforderungen, die an *starre Maschinenfette* zu stellen sind, und die Methoden zur Feststellung des Gehaltes an W. und Beschwerungsstoffen, der Konsistenz, des Schmelzpunktes, des Verharzungsvermögens u. des Schmierwertes. (Chem. Apparatur **2**. 295—98. 25/12. 1915.) JUNG.

Franz Erban, *Beiträge zur Frage der Bestimmung der Ricinussäure in Ölpräparaten.* V. (Vgl. Seifenfabrikant **35**. 578; C. **1915**. II. 983.) Unterss. über die Analyse eines hochsulfurierten Türkischrotöles. (Seifenfabrikant **35**. 846—48. 13/10. 861—64. 20/10. 1915. Wien.) SCHÖNFELD.

W. Hartmann, *Die annähernde Bestimmung der flüchtigen Säure des Weines im alkoholischen Destillat.* Vf. hat die Angabe des „Schweizerischen Lebensmittelbuches" (vgl. KLEIBER, Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **39**. 295; C. **1901**. II. 240) nachgeprüft, nach der das mit 2 vervielfachte Säureergebnis von $^2/_3$ des Destillates aus 100 ccm Wein einen annähernden Wert für die flüchtige S. gibt (vgl. auch WINDISCH u. ROETTGEN, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **9**. 278; C. **1905**. I. 1054). Nach den Unterss. an 32 Äpfel- u. Traubenweinen erhält man danach für die meisten Fälle hinreichend genaue Werte für die flüchtige S.; die Unterschiede zwischen diesem und dem amtlichen Verf. schwankten zwischen —0,02 und +0,013. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 10—12. 1/1. 1916. [12/11. 1915.] Erlangen. K. Unters.-Anst. für Nahrungs- und Genußmittel.)
RÜHLE.

P. Szeberényi, *Einfaches Verfahren zum Nachweise von Ameisensäure in Essig.* 20 ccm des zu untersuchenden Essigs (mit 6—8% S.) werden mit 20 ccm konz. H_2SO_4 gemischt und unmittelbar darauf 2—3 ccm einer 50%ig. Chromsäurelsg. zugefügt. Ameisensäure wird an der unter CO_2-Entw. eintretenden Grünfärbung der Lsg. erkannt. Weinessig oder stark extrakthaltiger Essig kann hiernach nicht untersucht werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 16. 1/1. 1916. [11/11. 1915.] Nagyvárad. Städt. Lab.)
RÜHLE.

T. Folpmers, *Zur direkten Wasserbestimmung in Gewürzwaren.* Für eine Anzahl Gewürze wurden die Unterschiede zwischen der indirekten (Trocknen bei 102—105°) und der direkten (Dest. mit einem KW-stoff) Wasserbest. festgestellt. Bei weißem und schwarzem Pfeffer, Gewürznelken und Muskatblüte wurden vergleichende *Wasserbeststt. mit Benzol, Toluol* und *Xylol* ausgeführt. Die Dest. mit Xylol lieferte mehr W. als die mit Bzl. oder Toluol, bei weißem und schwarzem Pfeffer sogar mehr als nach der indirekten Methode. Auch reagierte das mit Xylol destillierte W. bei Pfeffer stärker alkal. und bei Gewürznelken stärker sauer als bei der Dest. mit Bzl. oder Toluol. Als Ursache der alkal. Rk. wurde NH_3 nachgewiesen. Piperidin wurde nicht gefunden. Die saure Rk. war durch Essigsäure

verursacht, die wahrscheinlich durch Spaltung aus Aceteugenol entstanden war. Die Anwendung von Xylol bei der Destillationsmethode ist deshalb weniger erwünscht, da die Destillationstemp. zu hoch ist. Bzl. und Toluol liefern bei äth. Öl enthaltenden Gewürzen brauchbare Resultate. (Chemisch Weekblad **13**. 14—16. 1/1. 'sGrevenhage.) SCHÖNFELD.

Wolter, *Der Eiweißnachweis im Harn mit der Salpeterkochprobe.* Im Anschluß an die Mitteilung von DROSTE (S. 441) legt Vf. die Gründe dar, welche ihn zur Ablehnung der Salpeterkochprobe bestimmten. (Pharm. Zentralhalle **57**. 13. 13/1. Düsseldorf.) DÜSTERBEHN.

C. P. Mom, *Die quantitative Bestimmung von Harnstoff.* Die Tatsache, daß man mit Sojabohnen Harnstoff spalten konnte (vgl. TAKEUCHI, Chem.-Ztg. **35**. 408; C. **1911**. I. 1530), ist vielleicht nicht auf den Ureasegehalt zurückzuführen, sondern darauf, daß auf den Bohnen harnstoffspaltende Bakterien vorkommen können, die im Boden sehr verbreitet sind. Auf Buchweizen fand z. B. Vf. mehrere Urokokken und Urobacillen. Einfach und zufriedenstellend ist folgende Methode. Zunächst wird der in jedem fruchtbaren Ackerboden vorkommende *Urobacillus Pasteurii* nach BEIJERINCK in folgender Weise isoliert. 50 ccm Fleischbouillon werden mit 10% Harnstoff versetzt, mit 2—3 g Erde infiziert und bei 30° stehen gelassen, indem man für Luftzutritt Sorge trägt. Nach einem Tage sind bereits 2—2,5% Harnstoff in $(NH_4)_2CO_3$ umgesetzt; durch die Wrkg. des letzteren werden viele andere Bodenbakterien abgetötet, und die Rk. geht ungestört weiter. Nach 2 Tagen sind 5—6,5% Harnstoff umgesetzt, wodurch auch die schwächeren harnstoffspaltenden Bakterien abgetötet werden, und sich in der Folge nur noch U. Pasteurii vermehren kann. Nach 2 weiteren Tagen findet man in der Fl. eine $(NH_4)_2CO_3$-Menge, die ca. 8% Harnstoff entspricht. Die übrigen 2% haben sich verflüchtigt. Die stark *urease*haltige Fl. kann zur *Best. von Harnstoff* verwendet werden. Zwecks *Harn*unters. werden gleiche Vol. Harn und U. Past.-Kultur vermischt; im Gemisch wird $(NH_4)_2CO_3$ bestimmt (Überschuß an S., Erwärmen, Zurücktitrieren mit einer Base). Nach 1—2-stdg. Erwärmen auf 50° wird nochmals titriert und der Harnstoffgehalt berechnet. Durch starke Antiseptica wird die Wrkg. behindert. Spuren von SS. vernichten völlig die Aktivität der Urease. Die Aktivität der Urease nimmt mit der Zeit derart ab, daß man nach 2 Wochen keine befriedigenden Resultate mehr erhalten kann. Die Regenerierung erfolgt durch Impfen des alten Kulturstammes in eine neue Menge 2%ig. Harnstoffbouillon. (Chemisch Weekblad **13**. 72—75. 15/1. Delft. Mikrobiolog. Lab.) SCHÖNFELD.

Paul Weyrich, *Der Nachweis von Catechu in Seidenschwarzfärbungen.* Vf. benutzte die Methode von RISTENPART (Färber-Ztg. **18**. 273. 294; C. **1907**. II. 1761) zum Abziehen der Gerbstofferschwerung und der mineralischen Erschwerung von der Faser und die Rk. von STYASNY (C. **1906**. II. 1887) zum Nachweis von Catechu in Monopolschwarzfärbungen. Die Seidenprobe wird 1 Stde. mit 10%ig. HCl und 5 Minuten mit $^1/_1$-n. KOH behandelt. Der alkal. Auszug wird mit HCl angesäuert, wobei ein schwarzvioletter Nd. entsteht. Auf Zusatz von konz. HCl verschwindet der Nd., wobei die Farbe der Lsg. in Tiefrot umschlägt. Nach Aufkochen und Filtrieren versetzt man das Filtrat mit etwas Formaldehyd und kocht wieder; bei Ggw. von Catechu entsteht ein gelblicher Nd. Zum Nachweis des Catechus in Eisen-Berlinerblau-Schwarzfärbungen ist die Rk. nicht geeignet, weil die Gerbstoff-Fe-Verb. sich von der Faser nicht abziehen läßt. (Färber-Ztg. **26**. 317—19. 1/12. 1915.) SCHÖNFELD.

J. F. Sacher, *Zur Bestimmung des Säuregrades oder Alkaligehaltes organischer Farbstofflösungen.* Bei der maßanalytischen Methode des Vfs. wird der Neutra-

lisationspunkt nicht mit Hilfe von Farbstoffindicatoren, sondern mit reiner, in W. l. *Seife* erkannt. Eine wss. Fettsäureemulsion wird bei der Neutralisation mit Alkali klar. Ein Tropfen einer verd. S. trübt die Lsg. von neuem. Der Indicator wird aus reiner Fettsäure durch Neutralisation mit KOH hergestellt. Einen sehr empfindlichen Indicator erhält man, wenn man 1 g Schellack in 100 ccm A. unter Zusatz von etwas KOH in der Wärme löst, filtriert und mit verd. HCl neutralisiert. Von dieser Lsg. gibt man 1 ccm auf 100 ccm der Farbstofflsg. (Farbenzeitung **21**. 323. 1/1. Düsseldorf.) SCHÖNFELD.

A. Cardoso Pereira, *Über die Reinigung der Verdunstungsrückstände der Äther- und Chloroformauszüge bei dem forensischen Nachweis der Alkaloide.* (Vorläufige Mitteilung.) Die in Gemeinschaft mit **Cordeiro Casqueiro** ausgeführten Verss. haben gezeigt, daß es möglich ist, beim *Alkaloidnachweis* mit *Perhydrol-Merck* die Verdunstungsrückstände der Äther- u. Chloroformauszüge von *Ptomainen* ganz zu befreien, sogar wenn man mit Gehirnmassen in hochgradiger Verwesung zu arbeiten hat. Die mit Ä. ausgeschüttelte wss. weinsaure Lsg. wird von Ä. getrennt, mit Natronlauge alkal. gemacht und mit einigen ccm Perhydrol versetzt, die Mischung wird zum Sd. erwärmt, erkalten gelassen und die Analyse in üblicher Weise fortgeführt. In ähnlicher Weise gelingt es auch, den s. Ätherrückstand vollständig zu reinigen. (Chem.-Ztg. **40**. 39. 8/1. Lissabon.) JUNG.

P. Bohrisch und **F. Kürschner**, *Zur Gehaltsbestimmung der Opiumtinktur.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **30**. 213—14; C. **1915**. II. 51.) Vff. haben das von FROMME im Jahresbericht von CAESAR und LORETZ beschriebene essigsaure Tonerdeverfahren nach THOMSEN u. HESSELBO nachgeprüft und gefunden, daß es keine Verbesserung gegenüber der modifizierten Methode des D. A. B. 5 bedeutet. Im Gegenteil können verschiedene Manipulationen direkt als Nachteile bezeichnet werden, so das 10 Minuten lange Schütteln des Opium-Ammoniakgemisches in einem Erlenmeyerkolben, das langsamere Filtrieren des Essigestergemisches, das Lösen des Morphins in $^1/_{10}$-n. HCl unter Erwärmen und das Filtrieren der salzsauren Morphinlsg. durch einen Wattebausch. Auf jeden Fall nimmt das neue Verf., vor allem, wenn man ohne Saugpumpe zu arbeiten gezwungen ist, beträchtlich mehr Zeit in Anspruch als die modifizierte Methode des D. A. B. Daß die neue Methode auch einige kleine Vorteile aufweist, geben Vff. gern zu, jedoch liegen diese nicht in dem Zusatz von essigsaurer Tonerde, den Vff. für völlig unnötig halten, sondern in verschiedenen anderen kleinen Änderungen. So kann das Eindampfen der Tinktur auf 20 g unter zeitweiligem Umrühren für empfehlenswert gelten, ebenso spart man durch das sofortige Filtrieren des Essigestergemisches nach Zusatz von 20 ccm Essigester und leichtem Umschwenken des Gemisches $^1/_4$ Stde., ohne daß das Resultat ungünstig beeinflußt wird. Endlich ist der nochmalige Zusatz von 10 ccm Essigester zu der morphinhaltigen Fl. überflüssig. In diesem Sinne wird das modifizierte Verf. des D. A. B. von den Vff. abgeändert. (Apoth.Ztg. **31**. 53—55. 2/2.) DÜSTERBEHN.

Ed. Graefe, *Zur Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt.* Wenn man Asphaltproben in einem Reagensglas, in das man mit einem Kork einen Streifen *Bleipapier* eingeklemmt hat, im Ölbad auf 200—250° 5 Minuten lang erhitzt, zeigen *Naturasphalte* eine deutliche Schwärzung des Bleipapiers, *künstliche Ölasphalte* gar keine oder nur eine geringe. Mischung von Natur- und Kunstasphalten reagieren wie Naturasphalte, aber etwas schwächer. In einem solchen Falle sind andere Kennzeichen, wie Aschengehalt, mit heranzuziehen. Eine Art Naturasphalte, die *Glanzpeche* oder *Asphaltite*, reagieren auf Bleipapier nicht. Die Bitumina der As-

phaltgesteine gaben die Rk. der Naturasphalte. Die *Peche* zeigen kein einheitliches Verhalten. Ein Vergleich des Schwefelgehaltes mit den Rkk. auf Bleipapier zeigt, daß das Auftreten der Rk. nicht von der Höhe des Schwefelgehaltes, sondern von der Art der Bindung des S im Mol. abhängt. Dem Fachmann kann der beim Erhitzen auftretende eigenartige Geruch der Naturasphalte beim Unterscheiden von Natur- und Kunstasphalten gute Dienste leisten. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 21—25. 25/1. 1916. [11/12. 1915.] Dresden.) JUNG.

M. Gary, *Asphaltprüfung.* Es wird die Prüfung der reinen Asphalte (der Rohstoffe) auf physikalische Eigenschaften, insbesondere auf Weichheit, Durchdringungsfähigkeit und auf Streckbarkeit und die Erprobung der zur Best. dieser beiden Eigenschaften empfohlenen Apparate, die in Deutschland von der Firma GUSTAV HEYDE in Dresden N. zu beziehen sind, besprochen. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **33**. 210—20. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

Alfons Langer, *Untersuchung kautschukähnlicher Massen.* Zur Feststellung, ob natürlicher, bezw. künstlicher Kautschuk oder ein Kautschukersatzmittel vorliegt, untersucht man das Prod. vor allem auf sein Verhalten gegen Bzl., Chlf., CCl_4, 10%ig. Kalilauge und konz. H_2SO_4. Der Parakautschuk löst sich in Bzl., Chlf. und CCl_4 im Laufe von 10—12 Stdn. auf, wird durch sd. 10%ig., alkoh. Kalilauge kaum angegriffen und färbt diese, sowie k. konz. H_2SO_4 kaum an. Es werden die Ergebnisse der Untersuchung von 2 Kautschukersatzmitteln mitgeteilt. (**Pharmaz. Ztg. 61**. 14. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Eisen-Elarsontabletten. Die graubraunen, etwa 0,09 g schweren Tabletten enthalten pro Stück 0,5 mg As in Form von Elarson und 30 mg Fe als Ferrum reductum; sie werden von den Elberfelder Farbenfabriken in den Handel gebracht. Zur Gehaltsbest. behandelt man 30 Tabletten zur Zerstörung der organischen Substanz mit 25 ccm konz. H_2SO_4 und 15—25 ccm rauchender HNO_3, gibt nach dem Erkalten weitere 5 ccm rauchender HNO_3 und vorsichtig etwa 50 ccm W. hinzu, kocht auf dem Drahtnetze, bis das in Lsg. gegangene Ferrisulfat wieder auszufallen beginnt, und zugleich Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem völligen Erhitzen setzt man 100 ccm W. und bei etwa 50° noch 40 ccm 10%ig. KJ-Lsg. zu, läßt etwa 3 Stdn. stehen, beseitigt das ausgeschiedene J durch $^1/_{10}$-n. Sulfitlsg., filtriert das $SrSO_4$ ab und wäscht es mit verd. H_2SO_4 aus. In dem Filtrat wird das As in üblicher Weise als As_2S_3 gefällt. Das Filtrat der Arsenfällung verd. man mit W. auf 1000 ccm und bestimmt in 200 ccm das Fe, welches zuerst mit Schwefelammonium in Ggw. von Weinsäure gefällt werden muß. (Apoth.-Ztg. **31**. 34. 22/1.) DÜSTERBEHN.

B. Fischer, *Über den Ausfall der Wassermannschen Reaktion bei Verwendung größerer Serummengen.* Eine Nachprüfung der von KROMAYER-TRINCHESE angegebenen Modifikation der WASSERMANNschen Rk. mit erhöhten Serummengen. Es wurde beobachtet, daß in vielen Fällen bei vorhandener Lues eine bei Verwendung von 0,1 ccm Serum negative Rk. bei Verwendung von 0,4 ccm Serum positiv wurde. Die abgeänderte Methode ließ ferner in vielen Fällen eine minimale Hemmung durch Verstärkung derselben als spezifisch oder nicht spezifisch erkennen. Sie dient schließlich als wesentlicher Indicator bei der Behandlung insofern, als diese erst dann aufhören soll, wenn die Rk. auch bei 0,4 ccm Serum negativ geworden ist. Alle bei Verwendung von 0,4 ccm Serum erzielten Hemmungen sind als spezifisch zu betrachten. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 135—37. 3/2. Rostock. Univ. Hautklinik.) BORINSKI.

Technische Chemie.

W. P. Dunbar, *Neue Methoden zur Abwasserreinigung. Die Abwasserbehandlung der Stadt Straßburg i. E.* Von den neueren Vorschlägen zur Reinigung von Abwässern verdient besonderes Interesse das *biologische Verf. mit aktiviertem Schlamm* und das *Hofersche Fischteichverf.* Das letztere wird eingehend geschildert. Es basiert auf der natürlichen Selbstreinigungskraft des W., welche nach HOFER im wesentlichen als eine Transformation lebloser organischer Substanz in lebende Organismen aufzufassen ist. Deshalb besitzt nicht das stark fließende Gerinne der Gebirgsbäche, sondern das stehende oder sich sehr langsam bewegende W. eines Teiches die höchste selbstreinigende Kraft. Während bei der Berieselung höchstens die Abwässer von 200 Personen pro Hektar gereinigt werden, leistet das Fischteichverf. das Zehnfache, d. h. es genügt ein Hektar für 2000—3000 Personen. Das Verf. ist in Straßburg i. E. mit Hilfe einer größeren Versuchsanlage mit bestem Erfolg durchgeprüft worden. Anlage und Verss. werden geschildert. (Gesundheitsingenieur **39**. 69—76. 5/2. Hamburg.) BORINSKI.

F. W. Dafert und **Alfred Uhl**, *Zur Frage der Nutzbarmachung des Harnstickstoffs auf industriellem Wege.* Vff. berichten über Verss. zur Gewinnung von NH_3 aus Harn mit Hilfe von Spaltpilzen und durch Behandeln von Harn, bezw. Harnstoff mit Ätzkalk. Erstere Methode eignet sich nicht zur praktischen Nutzbarmachung des Harn-N; bessere Aussichten bietet die Behandlung des Harns mit h. CaO. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **19**. 1—13. Januar. K. K. Landw. Versuchsstation Wien.) SCHÖNFELD.

Robert Dralle, *Gewinnung von Ammoniumsulfat und Teer aus den Generatorgasen der Glasfabriken.* Vf. erörtert die Produktionsmöglichkeit von Ammoniumsulfat und Teer aus Generatorgasen von deutschen Glasfabriken, die Rentabilität des Verf. usw. (Sprechsaal **48**. 399—400. 11/11. 407—9. 18/11. 415—16. 25/11. 423—24. 2/12. 431. 9/12. 439—41. 16/12. 446—47. 23/12. 1915. Hameln a. d. W.) SCHÖNFELD.

A. Frank und **N. Caro**, *Zur Geschichte des Kalkstickstoffs.* Richtigstellung der in dem Fortschrittsberichte über Elektrochemie von K. ARNDT (vgl. Chem. Ind. **38**. 306; C. **1915**. II. 868) befindlichen Angaben über die Geschichte des Kalkstickstoffs. (Chem. Ind. **38**. 445—46. Oktober 1915.) PFLÜCKE.

K. Arndt, *Zur Geschichte des Kalkstickstoffs* (vgl. vorstehendes Referat). Erwiderung auf die Ausführungen von A. FRANK und N. CARO. (Chem. Ind. **38**. 446—47. Oktober 1915.) PFLÜCKE.

P. Rohland, *Die Adsorptionsfähigkeit der Tone, Kaoline, Talke.* Vf. erörtert die Adsorptionsfähigkeit der Tierkohle, Tone, Kaoline, Talke u. Kieselsäure gegenüber künstlichen und natürlichen Farbstoffen, Gerüchen und Toxinen. Nach den Unterss. des Vfs. sind die Bolusarten und Kaoline kolloidal veranlagt u. besitzen im lufttrockenen Zustande gewissermaßen versteckt kolloide Stoffe, die Hydroxyle des Si, Al, Fe und organische Stoffe und bilden sie in Berührung mit W. oder Feuchtigkeit aus. Nicht jede Bolusart ist zu dermatologischen Zwecken verwendbar; die verwendbaren besitzen folgende Eigenschaften: 1. In Ggw. von W. zerfallen sie von selbst zu einem feinen Pulver. — 2. In Berührung mit Hydroxylionen erfolgt eine Ausflockung der Tonteilchen, die mit einer vorübergehenden Raumvergrößerung verbunden ist. — 3. Sie absorbieren kompliziert zus. Farbstoffe, kolloid gel. Stoffe, Kolloide und starke Gerüche. Die Prüfung, ob sich ein Kaolin

oder Kolloidton für dermatologische Zwecke eignet, kann bequem durch eine quantitative Best. der Kolloide mit Hilfe der Adsorption gegenüber Methylenblau ermittelt werden. (Apoth.-Ztg. **31**. 40—42. 25/1. Stuttgart.) DÜSTERBEHN.

Reinhold Rieke und **Walter Steger**, *Über den Einfluß des Tonerde-Kieselsäureverhältnisses auf das Verhalten von Porzellanglasuren.* Die Unters. bezweckte die Feststellung der Grenzen innerhalb deren man bei einem gegebenen einfachen Flußmittelverhältnis von $0{,}3\,K_2O : 0{,}7\,CaO$ den Gehalt an Al_2O_3 und SiO_2 variieren kann, um bei SK 15 gut ausgeflossene Glasuren zu erzielen. Ferner wurde geprüft, ob das Auftreten von Glasurrissen in einem direkten Zusammenhang mit der Größe des Ausdehnungskoeffizienten steht. Es wurden Porzellanglasuren mit $0{,}3\,K_2O$, $0{,}7\,CaO$, $0{,}3$—$2{,}0\,Al_2O_3$ und 6—16 SiO_2 hergestellt und bei SK 15 auf Porzellan aufgebrannt. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Al_2O_3-armen u. dabei SiO_2-reichen Glasuren u. ebenso die Al_2O_3-reichen u. SiO_2-armen Glasuren bleiben hierbei ungeschmolzen. Selbst bei hohem Al_2O_3-Gehalt erhält man glänzend ausgeschmolzene Glasuren, wenn der SiO_2-Gehalt entsprechend groß ist. Glasuren mit mehr als 9—10 Mol. SiO_2 zeigen emailartige Trübung; das Gebiet der durchsichtig geschmolzenen Glasuren ist verhältnismäßig eng begrenzt. Haarrisse treten vorwiegend bei Glasuren mit 6—8 Mol. SiO_2 oder mit nur 0,3 bis 0,4 Mol. Al_2O_3 auf. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Glasuren zwischen 20—100° liegen bei $294 \cdot 10^{-8}$ bis $532 \cdot 10^{-8}$; sie nehmen unabhängig vom $Al_2O_3 \cdot SiO_2$-Verhältnis mit steigendem Gehalt an Flußmitteln (K_2O und CaO) zu. Ist der Ausdehnungskoeffizient wesentlich größer als $400 \cdot 10^{-8}$, so neigen die Glasuren zum Reißen. (Sprechsaal **48**. 381—82. 28/10. 1915. 390—92. 4/11. 1915. Chem.-techn. Vers.-Anst. Kgl. Porzellan-Manuf. Charlottenburg.) SCHÖNFELD.

V. Rodt, *Über das Verhalten von Portlandzementmörteln in verschiedenen Salzlösungen.* Um einen Einblick in die Angreifbarkeit von Zementbauten durch natürliche Wässer zu erhalten, wurde das Verhalten von normengemäß angefertigten Zugfestigkeitskörpern in Lsgg. von NaCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$, $CaSO_4$, $MgCl_2$ u. $MgSO_4$ beobachtet. Um den Verhältnissen von Bauten in feuchtem Boden ohne besonders starke Grundwasserströmung nahe zu kommen, wurden die Verss. in ruhenden Fll. ausgeführt, deren Gesamtvolumen im Vergleich zur Menge des Mörtels gering war; auch wurden die Salzlsgg. mit Leitungswasser hergestellt. Die Zeitdauer der Einw. betrug ein halbes Jahr, nur bei den Sulfatlsgg. war meist eine längere Einw. nötig. Der Einfluß der Lsgg. auf die Festigkeitskörper wurde an deren Aussehen und an dem Gehalt der Lsgg. an CaO und der Alkalität festgestellt. Die Angaben über die Anstellung der Versuche im einzelnen, sowie über die Ergebnisse der Versuche sind in Tabellen zusammengestellt. Die Ergebnisse, zusammengefaßt, sind: Die Lösungen von NaCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$, $MgCl_2$ und $MgSO_4$ wirken auf fetten (1 : 3-Normalsand) und mageren (1 : 6-Normalsand) Zementmörtel nicht zerstörend. $CaSO_4$ birgt bei fettem Zementmörtel die Möglichkeit einer Zerstörung in sich und bewirkt bei magerem Zementmörtel durchgreifende Zerstörung. Die Treiberscheinungen zeigen kein gesetzmäßiges Verhalten u. haben meist eine örtliche Begrenzung. $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ führen zu einer erhöhten Auslaugung von CaO aus der Zementmasse, besonders wenn die Lsgg. konz. und die Zementmischungen mager sind. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **33**. 229—40. Abt. f. allgem. Chemie.) RÜHLE.

Heyer, *Zerstörung von Beton durch Schwefelwasserstoff.* Aus Kanalschächten entnommene Proben von Auswitterungen, Ausblühungen und *zerstörter Betonmasse* zeigten bei der Unters. einen hohen *Schwefelsäuregehalt*, der auf die Einw. der

stark *schwefelwasserstoffhaltigen* Abwässer einer Brauerei zurückzuführen ist. Das Schwefelwasserstoffgas wirkt auf das im Beton enthaltene Calciumoxyd u. Calciumcarbonat unter B. von Schwefelcalcium u. schließlich von Calciumsulfat, wodurch der Beton zermürbt u. zerstört wird. (Chem.-Ztg. **40**. 102. 29/1.) JUNG.

Krumbhaar, *Über die Widerstandsfähigkeit neuerer Emaillen und Lacke gegenüber chemischen Agenzien.* Vf. erörtert die Beständigkeit der alkali- und säurefesten Emaillen und Lacke gegen chemische Eingriffe, ihre rostschützenden und bakteriziden Eigenschaften, ihre Anwendungsmöglichkeit in der Praxis usw. (Farbenzeitung **21**. 366—68. 15/1. 390—92. 22/1.) SCHÖNFELD.

J. Marcusson und **G. Meyerheim**, *Die in den Fetten vorkommenden Sterine und ihr Verhalten beim Hydrieren.* Die Ergebnisse der Unterss. sind von den Vff. bereits früher (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 201; C. **1914**. I. 2210) veröffentlicht worden; sie stehen mit den Feststellungen BÖMERS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 104; C. **1912**. II. 945), wonach beim Hydrieren der Fette die Sterine unangegriffen bleiben, insofern nicht im Widerspruch, als BÖMER hauptsächlich nach WILBUSCHEWITSCH hergestellte gehärtete Fette untersucht hat, bei denen auch Vff. eine Veränderung nicht haben feststellen können. Dagegen konnten Vff. in den nach NORMANN hergestellten Erzeugnissen Umwandlungsprodd. der Sterine mit Sicherheit nachweisen. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **33**. 221—26. Abt. 6 [Ölprüfung].) RÜHLE.

L. Hamburger, *Über die Hydrogenisation von Ölen.* In dem vom Vf. konstruierten *Apparat zur Ölhärtung* (s. Abb. im Original) bei 9 Atm. H-Druck kann man den Einfluß der Temp., des Druckes, des Verteilungsgrades des Katalysators in Öl auf den Härtungsverlauf untersuchen. Der H wird nach Reinigung über erhitzten Cu oder Pd-Asbest, über $CaCl_2$ und Natronkalk von unten in das Reaktionsgefäß geleitet, welches hauptsächlich nach dem Prinzip von STUCKERT u. ENDERLI (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 571; C. **1913**. II. 733) angefertigt wurde. Das Reaktionsgefäß ist in ein Ölbad eingebaut. Härtungstemp. 160—180°. Für die Dichtung des Rührers wurde besonders gesorgt. Oberhalb der Achse des Rührers ist ein kleines Näpfchen angebracht, um die von der Dichtung herrührenden Verunreinigungen aufzufangen. Der Deckel mit dem Rührer ist durch Kugelverschluß abgedichtet. Das H-Zuleitungsrohr ist so lang, daß der H vor der Einw. auf das Öl vorgewärmt wird. Die Regulierung erfolgt durch ein DESAGASches Ventil. Die Reduktionen der reinen Öle, welche in Ggw. von fein verteiltem Ni ausgeführt wurden, verliefen in dem App. sehr schnell. Ebenso gute Resultate erzielte Vf. bei der Härtung der aus unreinen Fetten hergestellten u. mit Wasserdampf im Vakuum gereinigten Fettsäuren. Der *Katalysator* wurde hergestellt durch Reduktion von auf Bimsstein niedergeschlagenem Nickeloxyd bei 260—280°. Er wurde in einem besonders für diesen Zweck konstruierten *App.* hergestellt, der den Luftzutritt bei der Überführung des Katalysators in den Autoklaven verhindert. Geringe Luftmengen scheinen den Katalysator sehr nachteilig zu beeinflussen. Es wurde ferner ein *Hochdruckapparat* konstruiert für die Hydrogenisation bei 200 Atm. H-Druck (s. im Original). — Das *Okklusionsvermögen verschiedener Metalle für Gase* wurde im Anschluß an die Unterss. von WEBER näher untersucht. Das Metall wurde in Form eines spiralförmigen, 0,25 mm dicken Drahtes in einen evakuierten Raum gebracht. Bei bestimmten Tempp. wurde das Gasvolumen gemessen, welches im Hochvakuum austritt. Die Ergebnisse sind in einem Diagramm (s. im Original) wiedergegeben. Bei *Mo* und *W* erfolgt die Gasentw. bei so hohen Tempp., daß sie für die Fetthärtung nicht in Betracht kommen können. Die Messungen müssen

mit großer Vorsicht ausgeführt werden; ist die Metalloberfläche nicht ganz rein, so erhält man ganz andere Werte. — Die mit *Th*, *U*, *Zr*, *Ti*, *V* und *Mn* ausgeführten Hydrogenisationsverss. verliefen negativ; die Metalle wurden durch Reduktion der Chloride mit Na hergestellt. In fein verteiltem Zustande erhält man die Metalle, wenn man von Chloriden mit einem gewissen Wasser- (bezw. Oxychlorid-) Gehalt ausgeht. Niemals hat Vf. mit den Metallen, im Gegensatz zu den Angaben des U. S. A. P. 1026156/1912 von ELLIS eine nennenswerte katalytische Wrkg. erzielt, nicht einmal bei 200 Atm. H-Druck. Auch mit *W* und *Mo*, welche durch Reduktion der Oxyde mit H hergestellt wurden, wurde keine Kontaktwrkg. erzielt. Stellt man aber das Mo in sehr feiner Verteilung her, so kann man eine gewisse Wrkg. zwischen Mo und H wahrnehmen. Das nach LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1139; C. **1915**. II. 518) hergestellte Metall löst bei Zimmertemp. H auf u. gibt ihn bei 300° wieder ab. — Die Temp. bei der *Härtung mit Nickeloxyden* nach BEDFORD und ERDMANN konnte nach Erhöhung des Druckes auf 12 Atm. nicht merklich erniedrigt werden (240—260°). Auch ist die nachträgliche Trennung des Katalysators vom Fett, insbesondere, wenn die Hydrogenisation vor vollendeter Härtung unterbrochen wird, nicht ohne Mühe auszuführen. Verwendet man bei der Herst. des Katalysators durch Zers. einer viel Zucker enthaltenden Nickelnitratlsg. (BEDFORD, ERDMANN, Holl. Pat. 1411) eine zu hohe Temp., so wird das Aktivierungsvermögen sehr vermindert. — In dem vom Vf. verwendeten App. kann man die Ni- und Nickeloxydkatalysatoren zu wiederholten Malen gebrauchen, vorausgesetzt, daß die Öle rein sind. (Chemisch Weekblad **13**. 2—13. 1/1. Eindhover. Lab. d. N. V. Philips-Glühlampenfabriken.) SCHÖNFELD.

J. Boes und **H. Weyland**, *Über Seifenpräparate mit Rohrzuckerzusatz.* Die Ergebnisse der Arbeit werden in folgendem zusammengefaßt: Der Gebrauchswert einer Seife ist bestimmt durch das Verhältnis von Waschkraft zum Schädigungsgrad. Die Waschkraft geht kaum aus den Zahlen der chemischen Analyse (Fettgehalt, Gehalt an freiem Alkali etc.) hervor; eine weit zuverlässigere Beurteilung erlaubt die Best. der Schaumkraft und der inneren Reibung. Will man nicht die Ätzwrkg. des freien Alkalis als Waschwrkg. bezeichnen, so ist diese ein kolloidchemischer Vorgang, der auf der B. von Adsorptionsverbb. beruht. Die chemische Waschwrkg. des freien Alkalis hängt allein von seiner Hydroxylionenkonzentration ab und damit auch die den Stoff und die Farbe schädigende Wrkg. Dem nicht dissoziierten Alkalisaccharat kommt keinerlei Waschwrkg. zu, ebensowenig wie dem Rohrzucker. Die Zufügung freien Alkalis zur Seife und die nachträgliche teilweise Neutralisation mit Zucker beruht daher auf ganz falschen Voraussetzungen. Die Zuckerseife hat keine Vorteile, sondern hat wegen ihrer sehr geringen Schaumkraft und geringen inneren Reibung ganz erhebliche Nachteile. Der so erwiesene geringe Gebrauchswert der Zuckerseife läßt ihre Verwendung an Stelle der üblichen Kernseifen ausgeschlossen erscheinen. (Chem. Ind. **38**. 447—54. Oktober 1915.) PFLÜCKE.

E. K. Halle, *Die Färberei im zweiten und dritten Vierteljahr 1915.* Fortschrittsbericht. (Färber-Ztg. **26**. 303—6. 15/11. 1915.) SCHÖNFELD.

Franz Erban, *Fortschritte in der Herstellung und Anwendung von Küpenfarbstoffen während des letzten Jahres.* Bericht über das Jahr 1915. (Färber-Ztg. **26**. 334—37. 15/12. 1915. Wien.) SCHÖNFELD.

Rud. Matthiae, *Die Verwertung von Braunkohlen zur Montanwachsgewinnung.* Beschreibung der Fabrikation des Montanwachses aus der leichten Braunkohle des Halleschen Kohlenbeckens. (Chem. Apparatur **3**. 1—3. 10/1. und 13—15. 25/1 Grimma.) JUNG.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 290597 vom 19/3. 1914. [7/3. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 286338; C. **1915**. II. 506.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Präparaten für Indigogärungsküpe*, darin bestehend, daß an Stelle der Malztreber andere eiweißhaltige Körper, die an sich für die Indigogärungsküpe nicht geeignet sind und die bei wss. Extraktion keine für die Küpenführung brauchbaren Extrakte liefern, Verwendung finden.

Kl. 12d. Nr. 290656 vom 25/4. 1914. [9/3. 1916].
(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 2/5. 1913 ist beansprucht.)

Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Außig a. E., Böhmen, *Verfahren zur Gewinnung und Wiederbelebung von Entfärbungskohle großer Entfärbungskraft*, dadurch gekennzeichnet, daß kohlenstoffhaltige Substanzen, wie Holz, Cellulose, Stärke, Kohle, tierische Abfälle usw., der Einw. von Zinkchlorid in der Wärme unterworfen werden, bezw. erschöpfte Entfärbungskohle beliebiger Herkunft oder Mischungen erschöpfter Entfärbungskohle mit Cellulose usw. zusammen mit Zinkchlorid erhitzt werden. Infolge der stark wasserentziehenden und dadurch verkohlend wirkenden Eigenschaften des letzteren wird Kohlenstoff in einer außerordentlich feinen, stark entfärbenden, aktiven Form abgeschieden.

Kl. 12i. Nr. 290657 vom 1/12. 1914. [10/3. 1916].

Wilibald Näher und **Martin Nöding**, Pforzheim, *Retortenofen mit äußerer Beheizung zur Darstellung von Wasserstoffgas aus Eisen und Wasserdampf*. Der Ofen besteht aus einer Anzahl kreisförmig mit einem kleinen Abstand gegeneinander um eine Teerölflamme angeordneten Retorten, die ausgewechselt werden können.

Kl. 12k. Nr. 290577 vom 11/6. 1914. [8/3. 1916].

Torfentgasung Stauber, G. m. b. H., Berlin, *Ofen zur Herstellung von Ammoniak durch Schwelen bituminöser Stoffe bei niedriger Schweltemperatur*, dessen Inneres durch eine eingesetzte Rohrwand in zwei nebeneinanderliegende Räume geteilt ist, gekennzeichnet durch die Anordnung eines aus senkrechten Stäben bestehenden Gitters zu beiden Seiten der Rohrwand, zu dem Zwecke, den Schwelprozeß zu beschleunigen.

Kl. 12o. Nr. 290702 vom 27/8. 1912. [10/3. 1916].

Wallace A. Beatty, New York, *Verfahren zur Herstellung organischer Säureanhydride*, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze der entsprechenden organischen SS. mit *Phosgen* und einem oder mehreren *Chloriden* der *Schwefelsäure* behandelt werden. Durch Anwendung geeigneter Mengenverhältnisse kann zunächst ein organisches Säurechlorid erzeugt und dieses alsdann mit einem oder mehreren Salzen der organischen S. behandelt werden. In den Beispielen zur Darst. von *Essigsäureanhydrid* wird die Mischung von Phosgen und Schwefelsäurechloriden durch Rk. zwischen *Tetrachlorkohlenstoff* und *Schwefelsäureanhydrid* hergestellt.

Kl. 22h. Nr. 290544 vom 13/11. 1913. [7/3. 1916].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Lack aus Polymerisationsprodukten organischer Vinylester*. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von polymerem *Vinylacetat* und von polymerem *Vinylchloracetat*.

Schluß der Redaktion: den 13. März 1916.

Systematisches Register.

I. Apparate.

Automat. Gasverschluß zum Konservieren von reduzierten Lsgg. (Verbeek) 41. — 2 Brenner zur Demonstrierung u. Unters. von Flammenspektren (Browning) 125.— App. zur Durchströmung für isolierte Organe (Richards etc.) 125. — Mikroärotonometer (Kato) 125. — Aräometer (Kretzschmar) 200*. — Laboratoriumszirkulationspumpe (Morgan) 353. — Eindampfungsapp. für wss. Extrakte mit Hilfe eines Luftstromes 353. — „Heißluft"-Teclubrenner (Verbeek) 353. — Wechselstromthermoregulatoren (Mc Dermott) 353. — Harriessche Isoprenlampe (Schorger etc.) 449. — App. zum Studium der Rk. zwischen Gasen u. Flüss. (Reid) 449. — App. zur Best. von Schmelzpunkten bei Tempp. oberhalb 270° (Rassfeld) 450. — Demonstrationsluftthermometer u. therm. Verss. aus Physik u. Chemie (Roth) 495. — Flammenloser, versendbarer Brutschrank (Friedmann) 495. — Gasumlaufvorrichtung (Baudrexel) 689. — Automat. Vakuumpumpe (Maass) 689. — Prüfung tragbarer Wasserfilter auf Keimdichtigkeit (Spitta) 689. — Prüfung von Thermometern (Warburg) 725. — Zentrifuge (Gawalowski) 725. — Flasche mit durchlochtem Glasrand (Krieger) 867. — Transportabler App. zur Wassersterilisation durch Filtrieren u. Aufkochen (Vlahuta) 1049. — Elektrolyt. Unterbrecher für Wechselstrom (Trabacchi) 1049. — Schutzventil für Saugflaschen (Walton) 1105. — Leuchtgasretorte für den Schulunterricht (Schulze) 1105. — Thermoregulator (Heydenreich) 1105. — Nützliche Abänderung des Hofmannapp. (Müller) 1105. — Gaswaschflasche (von Bichowsky etc.) 1213.

Analytische Apparate. Mikroanalyse (Emich) 41. — App. zur Hefezüchtung bei Best. der Zuckerarten durch Gärung (Trambics) 41. — Physikal. Photometer in der Theorie u. Praxis (Coblentz) 41. — Aneroidcalorimeter (Dickinson etc.) 41.— Verbesserungen am Kadmiumphotometer für ultraviolettes Licht (Elster etc.) 42. — Vakuumofen zur Messung kleiner Dissoziationsdrucke (Sosman etc.) 42. — App. zur Zerlegung von Flüssigkeitsgemischen in zwei Komponenten (Kubierschky) 123*. — Direkt anzeigendes Viscosimeter (Mac Michael) 125. — Elektr. Laboratoriumsapp. (Johnson) 125. — Luftansaugegasometer von gleichmäßiger Geschwindigkeit (Gautier) 231. — Mikromethode der gasvolumetr. Best. von aliphat. Amino-N (van Slyke) 353. — Prüfung der Lungenzirkulation (Anderes etc.) 427. — Justieren von alten Platinmilligrammgewichten (van Ledden-Hulsebosch etc.) 449. — Wägepipette (Hall) 450. — Polarisationsapp. für Mikro- u. Makrobestst. bei weißem Licht (Neuberg) 450. — Modifikation des Lungeschen Schüttelgefäßes (Senften) 495. — Neuer Aufsatz zur schnellen Dest. von Ammoniak (Pozzi-Escot) 689. — Prüfung der Saccharimeter (Sidersky) 689. — Trennungsapp. (Bertiaux) 690. — Manonitrometer zur Unters. von Nitrocellulosepulver, Nitriersäuren etc. (Planchon) 725. — Neue Form der Gasbürette (Hammermann) 726. — Verwendung der Zentri-

fuge in der analyt. Chemie (Nolte) 726. — Natriumlampe für Polarisationsapp. (Frerichs) 727. — Mikrowagen u. ihre Anwendung in der chem. Analyse (Emich) 867. — Wasserstoffelektrodengefäß (Clark) 867. — Dampfentwickelapp. mit stetigem Wassernachfluß (Trambics) 867. — Best. des spez. Gewichtes fester Körper (Dubois) 1001*. — App. zur genauen u. leichten Best. der Oberflächenspannung mit einem Metallthermoregulator zur schnellen Ausgleichung der Temp. (Harkins etc.) 1105. — Tauchelektrode (van Zoeren) 1105. — Berechnung der Fadenberichtigung für geeichte Thermometer (Schlüter) 1213. — App. zur Harnstoffbest. im Liquor cerebrospinalis (Schumm) 1213. — Selbtätiger App. zur Wasserbest. (Willing) 1213. — Extraktionsapp. (Besson) 1214.

Technische Apparate. Verb. zweier Destillationsblasen zur Dest. von Teer, Erdölen etc. (Krickhuhn) 40*. — Säure- u. alkalibeständige Gegenstände (Kessler) 319*. — Al als Baumaterial für App. der chem. Industrie (Bechstein) 496. — Vorrichtung zum Auskrystallisieren heißer Salzlösungen (Schilde) 814*. — App. zur Elektrolyse von geschmolzenem Halogenalkali (Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt vormals Roessler) 817*. — App. zur Herst. von Salmiakgeist aus rohem Gaswasser (Hilgenstock) 867. — App. zum Studium etc. der Gase, die sich aus den Explosivstoffen bei gewöhnlicher Temp. entwickeln (Chiaraviglio etc.) 1049. — Schöpfthermometer u. Messung der Wassertemp. (Thumm) 1050. — Streudüse für Flüss., System Schüphaus 1106. — Laboratoriumsapparatur zur Aufbewahrung etc. sterilisierter Würze (Krumhaar) 1214. — App. zum Füllen von Ampullen (Murat etc.) 1214. — siehe auch: Filter, S. XLVIII.

II. Allgemeine und physikalische Chemie.

Konstitution des Atoms (Eve) 126. — Methode zur Ermittlung der geometr. Dissymmetrie der Moleküle (Svedberg) 240. — Umwandlung der chem. Elemente (Jorissen etc.) 277. — Gesetz von Dulong u. Petit (Pagliani) 450. — Element- u. Atombegriff in Chemie u. Radiologie (Paneth) 649. — Stöchiometrie (Kremann) 690. — Van der Waals Gleichung u. einige daraus abgeleitete Gleichungen (Kam) 727. — Physikal. Eigenschaften von Elementen u. einfachen Verbb. (Herz) 819. — Molekülbldg. als Frage des Atombaus (Kossel) 819. — Alfred Werners wissenschaftliche Arbeiten (Fichter) 959. — Adolf von Baeyer (Willstätter) 1003. — Beziehungen, die dazu dienen, die Frequenz der Molekularschwingungen der festen Körzu berechnen (Pagliani) 1050. — Geschichte der Volumgewichtsermittlung (v. Lippmann) 1106. — Physikal. Chemie 1915 (Berthoud) 1106. — Naturwissenschaftliche Kaiser-Wilhelm-Institute u. Zusammenhang von Chemie u. Biologie (Fischer) 1214.

Elemente; Periodensystem; Valenz. Existenz u. Eigenschaften „freier Radikale“ (Frey) 126. — Period. System der Elemente, radioaktive Umwandlungen u. Struktur der Atome (Fajans) 277. — Isotope Elemente (Fajans) 277; (von Hevesy etc.) 277. — Eigenschaften isotoper Elemente im festen Zustande (Fajans) 649. — Starksche Valenztheorie vom chem. Standpunkte (Hahn etc.) 820. — Period. System u. Eigenschaften der Elemente (Harkins etc.) 1003. — Additivität der Werte $\sqrt{a}$ u. b der Zustandsgleichung u. a. (van Laar) 1106. — Period. System der Elemente (von Oefele) 1215.

Isomerie. Polymerie; Allotropie. Pasteursches Prinzip des Zusammenhanges zwischen molekularer u. physikal. Asymmetrie (Jaeger) 321. — Molekular-allotropie u. Phasenallotropie in der organ. Chemie (Smits) 496. — Verfahren zur Unterscheidung tautomerer u. polymerer Substanzen von polymorphen Verbb. (Bruni) 868.

Chemisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit. Mono- u. divariante Gleichgewichte (Schreinemakers) 126. 496. 497. 915. — Anwendung der Theorie der Allotropie auf die elektromotor. Gleichgewichte: Passivität des Eisens (Smits etc.) 321. — Chem. Gleichgewichte (Gay) 496. — Theorie u. Praxis bei der Krystallisation von allotrop. Substanzen aus verschiedenen Lösungsmitteln (Smits) 496. — Gleichzeitige Wrkg. von sehr hohen Drucken u. Tempp. auf chem. Phänomene u. a. (Briner) 497. — Polarimetr. Best. der Schnelligkeit der Hydrolyse (Crocker) 595. — Theorie der Zustandsgleichungen (von Smoluchowski) 650. — Theorie der chemischen Rkk.

u. Reaktionsfähigkeit (Baly) 915. 1215; (Dehn) 915. — Hydrierungsgleichgewichte (Padoa etc.) 1003. — Einflüsse von Neutralstoffen auf die Umsetzungsgeschwindigkeit in Gelen (Liesegang) 1050. — Messung von Folgerkk. mit einer analysierbaren Zwischenstufe (Skrabal) 1107. — Einfluß der Neutralsalze auf das chemische Gleichgewicht (Poma etc.) 1138.

Phasenregel. Das sogen. Hebelgesetz in der Phasentheorie u. Metallographie (Bruni) 126. — Chlumskysche Lsg. im Lichte der Phasenlehre (Kremann etc.) 650. — Krit. Endpunkte in ternären Systemen (Smits) 915.

Atomgewicht. Molekulargewicht. Spezifisches Gewicht. Energieverhältnis bei der Bldg. komplexer Atome (Harkins etc.) 401. — Volumgewichtsermittlung (von Lippmann) 497; (Schelenz) 497; (Meyer) 1106; (Schelenz) 1106. — Atomgewichtsforschung (Kindscher) 691. — Internationale Atomgewichtskommission 1916 (Clarke etc.) 727. 1215. — Fehlerquellen bei Atomgewichtsbestst. (Guye) 1108. 1109; (Renard etc.) 1108. — Best. der Häufigkeit der verschiedenen Teilchengrößen in dispersen Systemen (Westgren) 1110. — Atomgewichtsbest. (Baxter) 1215.

Atomvolumen; Molekularvolumen. Lehre der übereinstimmenden Zustände u. Berechnung des Volumens beim absoluten Nullpunkt aus dem flüss. Zustand (Lorenz) 1109. — Berechnung der Raumerfüllung der Molekeln aus dichten Packungen u. a. (Lorenz) 1109. — Raumerfüllung u. Beweglichkeit organ. Ionen (Lorenz etc.) 1110.

Löslichkeit; wässerige Lösungen, Hydratbildung. Theorie der Lösungen: Einw. der Volumveränderung auf die spez. Refraktion in Flüssigkeitsmischungen (Holmes) 126. — Unters. der Absorptionsspektra wss. Lsgg. mehrfach u. einfach gewässerter Salze mit Hilfe des Radiomikrometers (Schaeffer etc.) 277. — Einfluß von Glycerin, Dextrose, Alkalinitraten u. Sulfaten auf die Lösungskraft des Wassers (Philip etc.) 595. — Hydrate in Lsg. (Kornfeld) 650. — Molekularzustand von Salzen in Lsg. (Turner etc.) 868. — Beiträge zum Studium der Lsgg. (Reychler) 1004. — Nichtideelle Lsgg. Aktivität einer schwer lösl. Komponente (Strachan) 1110.

Oberflächenspannung. Struktur schleimig-krystallin. Flüss. (Lehmann) 451. — Änderung der Oberflächenspannung u. Temp. (Ferguson) 728. — Oberflächenspannung frischer Oberflächen von reinem Wasser u. Salzlsgg. (Meyer etc.) 729. — Methode zur Messung von Oberflächenspannung u. Capillarwinkeln (Anderson etc.) 868. — App. zur Best. der Oberflächenspannung zwischen zwei Flüss. (Harkins etc.) 1004. — Tropfengewichtsmethode zur Best. der Oberflächentension (Harkins etc.) 1004. — Oberflächenspannung an der Trennungsfläche zweier Flüss. u. Wrkg. von Säuren, Salzen u. Basen auf die Trennungsflächenspannung (Harkins etc.) 1005. — Konstitution der Oberflächenschicht der Flüssigkeiten (Shorter) 1216.

Flüssige Krystalle. Chem. Rkk. in anisotropen Flüss. (Svedberg) 959. — Flüss. Krystalle u. anisotrope Flüss. (Voigt) 1215.

Osmotischer Druck. Kinet. Interpretation des osmot. Druckes (Ehrenfest) 207.

Viscosität u. innere Reibung; Capillarität. Fehler bei der Viscositätsmessung (Bingham etc.) 196. — Capillaritätstheorie der Krystallgestalt (Ehrenfest) 278. — Viscosität von Flüssigkeitsgemischen (Ssachanow etc.) 729. — Innere Reibung u. Gleitung tropfbarer Flüss. (Zemplén etc.) 820.

Kolloide. Kolloidchemie 1914 (Kindscher) 42. — Bedeutung des Lichtes für die Stabilität kolloider Lsgg. (Nordenson) 278. — Elektr. Synthese von Kolloiden (Beans etc.) 821. — Chemie amorpher fester Körper (Lewis) 959. — Abnorme Osmosen (Freundlich) 1050. — Wrkg. des Gefrierens auf gewisse anorganische Hydrogele (Foote etc.) 1111. — Kolloidale feste Lösungen (Mc Intosh etc.) 1111. Kolloidchem. Unterss. über den Extrakt von isländ. Moos (Gutbier etc.) 1216.

Adsorption. Adsorption (Kubelka) 321; (Schmidt etc.) 401. — Prüfung des Adsorptionsvermögens von Tierkohle u. anderen Adsorptionsmitteln (Guggenheim) 595. — Wahre Natur der vermeintlichen Adsorptionspotentiale (Beutner) 691. — Zur Adsorption (Oryng) 691. — Gleichzeitige Adsorption durch zwei Adsorbenzien (Lachs) 1112.

Diffusion. Diffusionserscheinungen in kolloidalen Medien (Franck) 42. — Brownsche Molekularbewegung unter Einw. äußerer Kräfte u. deren Zusammenhang mit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung (von Smoluchowski) 651. — Diffusion von Lsgg. (Thovert) 691. — Neues von den Liesegangschen Ringen (Tillmans etc.) 779. — Kolloidstatistik u. Mechanismus der Diffusion

(von Smoluchowski) 959. — Verdampfungsgeschwindigkeit von Flüss. (Le Blanc etc.) 1112. — Gegendiffusion in wss. Lsg. (Walpole) 1218.

Gase.

Mathemat. Beziehung zwischen Verflüssigungstempp. u. Absorptionskoeffizienten der Gase (Imhof) 356. — Best. der Schallgeschwindigkeit u. der spez. Wärmen der Gase nach den Kundtschen Staubfiguren (Schweikert) 451. 960. — Molekulargewichte von Gasen nach einer Verdampfungsmethode (Trumbull) 822. — Reaktionskinetik u. Additivität der inneren Atomwärmen bei idealen Gasen (Trautz) 1006. — Zustandsgleichung für Gase u. Flüss. (Mc Dougall) 1114.

Ionisierte Gase (Salles) 356.

Registrierung schnell verlaufender Druckänderungen (Nernst) 868. — Theorie von van der Waals (Bogdan) 1006.

Dampfdichtebestimmungsmethoden (Blackman) 129. — Best. der Gasdichte 356.

Elektrochemie.

Isolierende Eigenschaften fester Dielektrica (Curtis) 42. — Galvan. Ketten aus Bleiisotopen (v. Hevesy etc.) 43. — Theorie der Urano-Uranylsulfatphotoketten (Trümpler) 127. — EMK. in Alkohol: Konzentrationszellen mit Kalomelelektroden (Newbery) 127. — Potential der Rb-Elektrode (Lewis etc.) 127. — Form u. Grundlage des Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte (von Georgievics 201. — Hydrate von Alkoholen u. Fettsäuren: Balloelektr. Unters. (Christiansen) 278. — Flüssigkeitspotentiale (Mac Innes) 354. — Elementarquantum der Elektrizität u. photoelektr. Effekt (Meyer etc.) 451. — Berührungselektrizität fester Dielektrica gegen leitende und nichtleitende Flüss. (Coehn etc.) 652. — Rolle des Kations bei der durch Bewegung erzeugten EMK. (Procopiu) 692. — Anoden- u. Wehnelteffekt (Oesterheld etc.) 729. — Calomelnormalelement (Lipscomb etc.) 959. — Verteilung des Stroms in einem im magne-Felde befindlichen Elektrolyten (Righi) 1005. — H-Elektrode (Barendrecht) 1218. — Theorie des Starkeffekts (Epstein) 1218. — s. auch: Elektrochemie, S. XLVII.

Elektrolytische Dissoziation. Verteilung eines Elektrolyten in Wasser etc. u. seine Dissoziationskonstante in wss. Lsg. (Creighton) 201. — Dissoziationstheorie von festen Lsgg. in Stahlarten (Campbell) 354. — Best. der Dissoziationskonstanten der schwachen Basen u. Titration nach der Leitfähigkeitsmethode (de Rohden) 401. — Wanderung von Unstetigkeiten in elektrolyt. Lsgg. (von Laue) 451. — Berechnung der Dissoziationskonstanten extrem schwacher Säuren u. Basen (Melander) 1113.

Leitfähigkeit. Unters. über hohe Tempp. u. metall. Leitung (Northrup) 128. — Messung der elektr. Leitfähigkeit von Dämpfen bei normalem Druck über 1500° (Northrup) 201. — Elektr. Leitfähigkeit einiger reinen Flüss. (Carvallo) 354. 821. — Galvan. Widerstand von Metallen u. Legierungen bei tieferen Tempp. (Clay) 596. — Geschwindigkeit von Ionenrkk. (Kornfeld) 651. — Leitfähigkeit u. elektr. Erregbarkeit flüss. Isolatoren (Holde) 730. — Leitfähigkeit u. Dissoziation seltener Salze in wss. Lsgg. (Watkins etc.) 821. — Elektrizitätsleitung in anisotropen Flüss. (Svedberg) 960. — Leitfähigkeit u. Dissoziation in Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten bis 13 (Ssachanow etc.) 1006. — Leitfähigkeit u. Dissoziation in Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten 13—80 (Ssachanow etc.) 1006. — Spez. Widerstand u. opt. Konstanten dünner Metallschichten (Pogány) 1113.

Ionentheorie. Ionisation in Gasen etc. Ionenbeweglichkeit. Ionisation in Lösungsmitteln von niedriger DE. (Turner) 868. — Theorie der mehrfachen Ionisation: eine Modifikation der elektrolyt. Dissoziationstheorie (Heyroth) 916.

Elektronen. Anfangsgeschwindigkeiten der photoelektr. Elektronen (Dima) 43. — Elektronenauffassung von positiven u. negativen Valenzen (Fry) 355. — Therm. Elektronenemission (Schottky) 540. — Fallgesetz eines Öltröpfchens in der Luft u. Elektronenladung (Schidlof etc.) 652. — Freie Elektronen in Gasen (Wellisch) 960. — Thermokraft u. Elektrizitätsleitung variabler Leiter (Weißenberger) 1113.

Thermoelektrische Erscheinungen. Thermosäule (Altenkirch) 956*.

Magnetische Erscheinungen. Magnetochemie innerkomplexer Verbb. (Lifschitz etc.) 43. — Moderne Theorien des Magnetismus (Stradling) 128. — Magnet. Eigenschaften der Salze u. anderer Verbb. der Eisengruppe (Weber) 540.

Photochemie.

Fortschritte in der Photographie (Leffmann) 44. — Kolloidchemie u. Photographie (Lüppo-Cramer) 129. 692. 869. 916. — Physik des photograph. Prozesses

(Mees) 129. — Photochem. Entw. von Elektrolyten (Boll) 356. — Reduktionsvermögen photograph. Entwickler, gemessen durch Einzelpotentiale (Frary etc.) 357. — Entstehung des latenten Bildes bei der Belichtung der photograph. Bromsilberplatte (Formhals) 358. — Opalescenz (Cardoso) 497. — Zerstäubende Wrkg. des Lichts (Nordenson) 498. — Radioelektr. Wrkg. (Bedreag) 540. — Sind die Korpuskularstrahlen der Sonne, welche in die Erdatmosphäre eindringen, negativ oder positiv? (Birkeland) 822. — Lichterzeugung durch Wiedervereinigung von Ionen (Child) 869. — Theorie der Lichtabsorption in Metallen u. Nichtleitern (Zakrzewski) 960. — Fortdauer der photoelektr. Ströme der Elster- u. Geitelzellen nach Unterdrückung des erregenden Lichts (Corbino etc.) 1007. 1218. — Schwarze Strahlung (Poli) 1007. — Best. der Loschmidtschen Zahl aus Extinktionskoeffizienten des kurzwelligen Sonnenlichts mit Hilfe eines lichtelektr. Spektralphotometers (Dember) 1114. — Variabilität des Temperaturkoeffizienten bei photochem. Rk. mit der Wellenlänge (Padoa etc.) 1115. — Reifungsvorgänge (Liesegang) 1219. — Geschwindigkeit bei normalem u. selektivem photoelektr. Effekt emittierter Elektronen (Hughes) 869. — s. auch: Photographie, S. LIII.

Radioaktivität. Ionisationsbahnen von α-Strahlen in Wasserstoff (Mc Lennan etc.) 201. — Geschwindigkeit der α-Teilchen von aktivem Thoriumbeschlag (Wood) 202. — Gase aus radioaktiven Substanzen. Wasserzers. (Debierne) 278. — Ladung des radioaktiven Rückstoßes (Wertenstein) 279. — Theorie der β-Strahlen (Wolff) 322. — Verss., die radioaktive Umwandlungsgeschwindigkeit durch α-Strahlen zu beeinflussen (Danysz etc.) 596. — Anwendung kondensierter Radiumemanation in geschlossenen Röhren an Stelle von Ra-Verbb. u. a. (Debierne etc.) 692. — Abstoß von Radium D aus Radium C (Wood etc.) 822. — Radioaktive Umwandlungen u. die Valenzfrage vom Standpunkt der Struktur der Atome (Fajans) 1007. — s. auch: Thorium, Radium, Mineralogische Chemie etc.

Phosphorescenz: Fluorescenz. Fluorescenz der Lsgg. (Lépine) 129. — Kathod. Phosphorescenz der Scheelite u. Tonerde (de Rhoden) 129.

Refraktion u. Reflexion. Beziehung zwischen Brechungsindex u. Dichte von Gasen (Statescu) 692.

Rotation; Polarisation. Drehungsvermögen (Minguin) 44. — Dispersion der Drehung der Polarisationsebene in Krystallen (Born) 322. — Magnet. Drehungsvermögen verflüssigter Gase (Chaudier) 402. — Kinetik der Multirotation in Gelatinesolen (Ostwald) 730. — Magnet. Rotationsdispersion in ihrer Beziehung zur Elektronentheorie (Richardson) 960.

Spektrum. Unterss. über Dissoziationsspektren im sichtbaren u. ultravioletten Teil (de Gramont) 130. — Berechnung von Spektrallinien (Hicks) 402. — Strenge Selektivfilter bei spektrophotometr. Unterss. (Hnatek) 498. — Fortschritte in der Unters. des langwelligen ultraroten Spektrums (Liebreich) 540. — Zeemaneffekt in Bandenspektren (von Lohuizen) 596. — Verbreiterung von Spektrallinien (Stark) 597. — Strahlung aus einer elektr. Quelle u. Linienspektra (Silberstein) 693. — Fortschritte der Optik des gesamten Spektrums (Oettinger) 693. — Best. der wahren Temp. fester Körper aus dem Schnittpunkt der logarithmischen Isochromaten im sichtbaren Spektrum (Hyde) 822. — Langwelliges Wasserdampfspektrum u. seine Deutung durch die Quantentheorie (Rubens etc.) 916. — Best. des Brechungsindex für gelbes Licht (von Auwers) 1051. — Umkehrung von Spektrallinien (Merkelbach) 1115. — Gesetz von Lo Surdo (Sonaglia) 1115.

Absorption des Lichtes. Absorptionsmessung im Ultraviolett (Ham etc.) 130. — Absorptionsfilter für Infrarot (Michaud etc.) 540. — Konstante der Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers (Gerlach) 1219. — Gesetz der Gesamtstrahlung etc. der Metalle bei hohen Tempp. (Peczalski) 1219.

Photometrie. Objektive Photometrie mit Hilfe lichtelektr. Alkalizellen u. ihre Anwendung auf Beleuchtungsmessungen (Voege) 1219.

Kanal- u. Kathodenstrahlen. Phosphorescenzerregung durch Kanalstrahlen (Rüchardt) 452. — Wahre Absorption der Kanalstrahlen (Wien) 652. — Absorption u. Diffusion schneller Kathodenstrahlen in Gasen u. Dämpfen (Friman) 961.

Röntgenstrahlen. Photograph. Härtemessung von Röntgenstrahlen (Wertheim-Salomonson) 44. — Räumliche Darst. von Röntgenstrahlen (Alexander) 279. — Fortschritte in der Physik der

Röntgenstrahlung (Sommerfeld) 322. — Verhalten der Röntgenröhre im prakt. Röntgenbetriebe (Ludewig) 322. — Krystallröntgenogramme (Rinne) 452. — Röntgenstrahlen u. Krystallstruktur (Bragg) 779. — Energiemessung von ionisierenden Strahlen, insbesondere von Röntgenstrahlen (Christen) 917. — Prozeß, der den Betrieb von Röntgenröhren mit Hilfe von CO_2 gleichmäßig macht (Cardani) 1008. — Ruhmkorffsches Induktorium mit elektrolyt. Unterbrecher (Corbino etc.) 1219.

X-Strahlen. Ionisationspotential einer X-Strahlenröhre (Drew) 44. — Streuung von X-Strahlen u. Atomstruktur (Barkla etc.) 730. — Geschwindigkeit der von X-Strahlen ausgetriebenen Elektronen (Barkla etc.) 822. — Nachw. der Refraktion der X-Strahlen (Barkla) 1112.

Thermochemie.

Raumerfüllung u. Wärme (Hagemann) 44. Dampfdrucke flüssiger Stoffe bei niedrigen Tempp. (Drucker etc.) 279. — Gefrierpunkt des Benzols als Fixpunkt in der Thermometrie (Meyer) 322. — Temperaturskala der physikal.-techn. Reichsanstalt u. Vereinheitlichung der Temperaturmessung (Holborn) 402. — Beziehung zwischen Wärmeleitvermögen u. Viscosität von Gasen mit Berücksichtigung des molekularen Aufbaus (Pollock) 731. — Wärmeausdehnung u. Kompressibilität von Flüss. bei tiefen Tempp. (Seitz etc.) 823. — Statistisch-mechan. Grundlage der Thermodynamik (Wereide) 961. — Technik der calorimetr. Messungen bei hohen Tempp. (Tamaru) 1115.

Verbrennung. Der Innenkegel der Bunsenflamme (Ubbelohde etc.) 823.

Verbrennungs-, Lösungs-, Bildungs-, Verdampfungs- u. Schmelzwärme. Neutralisationswärme u. Quantentheorie (Heydweiller) 453. — Formel für die Berechnung der Verdampfungswärme nicht assoziierter Flüss. (Albertosi) 498. — Wärmeeffekte des Lösungsvorganges (Lewalt-Jeserski) 779. — Schmelzwärme u. Bildungswärme von Metallverbb. (Roos) 1116.

Kryoskopie; Schmelzpunkt. Schmelzpunkte der chem. Elemente u. andere grundlegende Tempp. 596. — Gefrierpunktsdepression (Wilde etc.) 824. — Kryoskop. Messungen bei niederer Temp. (Reid etc.) 1117.

Ebullioskopie; Siedepunkt. Wärmeausdehnungsgesetz für Flüss. unterhalb normaler Siedetemp. (Albertosi) 498. — Ebullioskopische Molekulargewichtsbest. in Pyridin (van Scherpenberg) 917.

Katalyse.

Natur der Katalyse bei Umwandlung der Cinchonalkaloide in ihre Toxine. Katalyse mit schwachen Säuren (Biddle) 21. — siehe auch: Pflanzenchemie, S. XXIII. Tierchemie, S. XXIV u. Analytische Chemie, S. XLV.

Vorlesungsversuche. Darst. von Methylenblau als Vorlesungsvers. (Kehrmann) 202. — Mikrochem. u. mikroelektr. Verss. mit Metallwolle für Schülerübungen (Gruber) 498. — Gasmolraum aus Glasplatten, Molekelmodelle etc. (Ohmann) 1118.

III. Anorganische Chemie.*)

Allgemeines.

Verdrängung von Säuren durch Wasserstoffsuperoxyd (Sperber) 453. — Anorgan. Chemie u. Elektrochemie (Gutbier) 917.

Metalloide.

Wasserstoffsuperoxyd.

Verteilungskoeffizienten von H_2O_2 zwischen Wasser u. organ. Lsgg. (Walton etc.) 1008.

Wasser.

Eisstruktur (von Engeln) 89. — Spezif. Wärme u. Schmelzwärme von Eis (Dickinson etc.) 89. — Erniedrigung des Wasserdampfdruckes durch KCl (Lovelace etc.) 1118. — Wrkg. gelöster Substst. auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers (Walton etc.) 1118.

Schwefel.

Einw. von Thionylchlorid auf Sulfide (North etc.) 358. — Zers. von Mineral-

*) Siehe auch Technische Chemie S. IL u. ff.

sulfiden u. Sulfosalzen durch Thionylchlorid (North etc.) 358. — Reduktionsvermögen der hydroschwefligen Säure. Einw. von Natriumhydrosulfit auf metallisches Se u. Te (Tschugajew etc.) 825. — Tetrathionate (Calzolari) 918. — Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen: Wasser u. H_2SO_4 (Morgan etc.) 1119.

Chlor.

Chlorige Säure u. Chlorite (Bruni etc.) 131. — Rk. von Perchlorsäure u. Kaliumsulfat als ein Beispiel einer umkehrbaren Rk. (Davis) 241. — Physikal. Konstanten des Chlors (Pellaton) 541. — Elektrolyse von konz. HCl mittels einer Kupferanode (Jeffery) 1220.

Brom.

Energieumsatz bei photochem. Vorgängen in Gasen. Photolyse des Bromwasserstoffs (Warburg) 962.

Jod.

Dampfdruckmessungen an den Schmelzen von Jod mit S, Se u. Te (Wright) 241. — Ionisation von JCl_3 in Br (Plotnikow etc.) 918. — Diffusion von Jod in Kaliumjodidlsgg. (Edgar etc.) 1009.

Stickstoff.

Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure durch Jod (Raschig) 89. — Siedepunkt von wss. Lsgg. der HNO_3 bei verschiedenen Drucken (Creighton etc.) 132. — Darst. der Alkalinitrate aus Calciumnitrat (Le Chatelier etc.) 132. — Wrkg. von Säureamiden auf Amide etc. von schweren Metallen in flüss. Ammoniak (Franklin) 202. — Zerfallsgleichgewicht $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ des Nitrosylchlorids (Trautz etc.) 241. — Freie Energie von Stickstoffverbb. (Lewis etc.) 358. — Unters. von Salmiakkrystallen (Gaubert) 454. — Dampfdruck von Schwefeldioxyd u. Stickstoffoxydul bei Tempp. unter normalem Siedepunkt (Burrell etc.) 541. — Reaktionsmechanismus der Azoimidsynthese aus Hydrazin u. salpetriger Säure (Sommer etc.) 541. — Dichtigkeit u. Viscosität von wss. Lsgg. mit Berücksichtigung der Salpetersäure (Bousfield) 597. — Rolle der salpetrigen Säure bei Bldg. von Stickstoffwasserstoffsäure (Browne etc.) 825. 1119. — Sulfate des Hydrazins unter Berücksichtigung ihrer Doppelsalzbildung (Sommer etc.) 870. — Verhältnis der spez. Wärmen $x = c_p/c_v$ von Stickstoff (Schulze etc.) 963. — N, Cl u. Sulfate in Regen u. Schnee (Artis) 1119.

Helium, Neon.

Verss. über die Erzeugung von He (Debierne) 871. — Herst. von He durch radioaktive Substanzen (Debierne) 871. Wärmeleitung des Neons (Bannawitz) 455.

Phosphor.

Dichte u. Dissoziationsgrad von gesättigtem PCl_5-Dampf (Smith etc.) 132. — Dampfspannungslinien des Phosphorsystems (Smits etc.) 499. — Einw. von gasförmigem Ammoniak auf Superphosphate u. Verwendung der Ammoniakphosphate (Gerlach) 543. — Dissoziation von gasförmiger CH_3COOH u. von PCl_5 (Nernst) 731. — Zus. der Dämpfe des Kalomels, der Ammoniakhaloide u. des PCl_5, aus Messungen der Drucke u. Dichten ermittelt (Smith) 731. — Schwarzer Phosphor (Smits etc.) 919; (Bridgman) 1120. — Katalyt. Oxydation wss. Hypophosphitlsgg. durch Pd (Sieverts etc.) 1119. — Explosivmischung von P u. flüss. Luft (Piutti) 1120. — Elektrolyse von Salpeter-Schwefel u. Orthophosphorsäure mit Goldanode (Jeffery) 1220.

Arsen.

Koagulation von Arsensulfidsol durch Elektrolyse (Mukhopadhyaya) 133. — Bedeutung u. Ziele der Mikrochemie (Hackl) 403. — Änderungen im Grade der Oxydation des Arsens in Arsentauchbädern (Chapin) 455. — Einfluß capillaraktiver Stoffe auf die Stabilität eines Arsentrisulfidsols (van Duin) 732. — Wrkg. von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure (Foster) 732. — As_2O_3-Verbb. (Schreinemakers etc.) 1121.

Antimon.

Antimonpentachlorid u. Jod (Ruff) 90. — Elektrolyse einer wss. Lsg. von Kaliumorthosulfantimonit u. Konstit. dieser Verb. (Müller) 598. — Einw. von CO_2 bei höherer Temp. auf einige Metalle u. Metallverbb. (von Bacho) 1194.

Kohlenstoff.

Thermoelektr. Eigenschaften von Kohlenstoff (Moore) 133. — Kohlenstoffforschung (Reichard) 203. — Interferenzaufnahme eines Graphitkrystalls u. Ermittlung des Achsenverhältnisses von Graphit (Ewald) 403. — Kohlenstoffmolekül (Della-Croce) 456. — Oxy-

dationsprodukte verschiedener Graphite (Lang) 826. — Rk. des Diamanten (Colomba) 1121.

Bor.

Einfluß von Oxysäuren auf die elektr. Leitfähigkeit der Borsäure (Böeseken) 203. — Fabrikation von Perborat (Arndt) 871. 1280. — System $(NH_4)_2O$—B_2O_3—H_2O bei 60° (Sborgi etc.) 1009.

Silicium.

Aus Magnesiumsilicid u. Säuren entstehende Siliciumwasserstoffe (Stock etc.) 280. — Nomenklatur der Si- u. B-Verbb. (Stock) 280. — Bldg. von Persilicat bei der Einw. von Luft auf Natriumsilicatlsgg. (Ditz) 358. — Kieselsäure, als Mineral aufgefaßt (Lacroix) 456. — Modifikationen des Carborundums u. Erscheinung der Polytypie (Baumhauer) 457. — Röntgenogramme von Carborundkrystallen (von Hauer etc.) 457. — Physikal. Eigenschaften des Carborunds (Weigel) 522. 964. — Wasserglas u. Alkalisilicate (Pukall) 543. — Silicatchemie: m- u. o-Silicate von Be, Mg etc. (Jaeger etc.) 1121.

Wasserstoff.

Ionenbeweglichkeit in Wasserstoff (Tyndall) 403; (Haines) 1220. — Koeffizienten der inneren Reibung bei Gemischen von He u. H (Gille) 457. — Rotationsdispersion des Wasserstoffs (Scherrer) 499. 964. — Vergleich von positiven Strahlen mit dem Spektrum der positiven Säule in einer Mischung von He u. H (Smith) 693. — Das neutrale Atom u. positive Atomion als Träger des Banden- u. Serienspektrums des Wasserstoffs (Stark) 826. — Vereinigung von Chlor u. Wasserstoff (Bodenstein) 872. — Strahlungseigenschaften des Debyeschen Modells eines Wasserstoffmoleküls (Wolfke) 964. — Knallgaskatalyse mit kolloidalem Platin (Paal etc.) 965. — Wrkg. von Wasserstoff u. Chlor unter dem Einfluß von α-Teilchen (Taylor) 1122.

Metalle.

Zum Phänomen der Auflösung von Metallen in Säuren (Thiel) 1009. — Mobilisation der Metalle (Centnerszwer) 1009. — Wrkg. einiger chlorierter KW-stoffe auf einige Metalle in Ggw. von Feuchtigkeit (Sastry) 1011.

Kalium.

Reziproke Salzpaare $KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl$ u. Bereitung von Konversionssalpeter (Reinders) 284. — Sättigungswärmen von Alkalisalzen (Colson) 500. — Gleichgewichtswärme u. das Gesetz der gesättigten Lsg. (Colson) 500. — Volumänderungen bei der Auflösung der Halogensalze der Alkalien in Wasser (Baxter etc.) 732.

Natrium.

Wasserstoffpotentiale von NaOH-Lsgg. u. Dissoz.-Konst. von Wasser (Frary etc.) 357. — Hydrolyse von Soda in Lsg. (Frary etc.) 357. — H- u. Hydroxylionenkonzentrationen von Lsgg. von HCl, KOH, NaOH in Ggw. von neutralen Salzen (Harned) 359. — Angenäherte Best. der Siedepunkte einiger Alkalihaloide (Borgström) 403. — Gegensatz zwischen der tatsächlichen u. berechneten Lösl. verschiedener Natriumsalze (Colson) 500. — Bei Herst. gesättigter u. verd. Lsgg. von NaCl freigemachte Wärme (Colson) 549. — Chem. Beziehungen der Hydrothermalmetamorphose des Hauptsalzes im Staßfurter Kaliumsalzlager (Rósza) 827. — Therm. Analyse der Gemische der Alkalihalogenide u. -hydroxyde: Natriumverbb. (Scarpa) 1052. — Gesetze der Auflösung (Le Chatelier) 1220.

Thallium.

Dampfdruck gesättigter wss. Lsgg. (Applebey etc.) 550.

Caesium.

Viscositäten von Caesiumsalzlsgg. in Lösungsmittelgemischen (Davis etc.) 827.

Rubidium.

Leitfähigkeit u. Viscosität von Rubidium- u. Ammoniumsalzen in ternären Mischungen von Glycerin, Aceton u. Wasser bei 15, 25 u. 35° (Davis etc.) 133. — Ternäres System: Diopsid-Anorthit-Albit (Bowen) 827. — Prod. der Radioaktivität des Kaliums u. Rubidiums (Lachs) 872. — Dichte u. kubische Koeffizienten der Expansion von Halogensalzen von Na, K, Rb u. Cs (Baxter etc.) 1009.

Lithium.

Therm. Analyse der Gemische von Alkalihydraten u. entsprechender Halogenide: Verbb. des Li (Scarpa) 1221.

Calcium.

Dissoziation von $CaCO_3$ unterhalb 500° (Sosman etc.) 203. — Konstante des Löslichkeitsproduktes von Ca- u. Mg-Carbonaten (Johnston) 228. — Phosphorescierendes Calciumsulfid (Breteau)

323. 1221. — Metall. Calcium u. seine Anwendung in der Gasanalyse (Sieverts) 733.

Barium.

Niedere Verbb. einiger Elemente (Marino) 1052.

Strontium.

Kaliumammonobarat, -strontiat u. -calciat (Franklin) 204.

Magnesium.

Einfaches Linienspektrum von Mg u. anderen Metallen u. Ionisationspotentiale (Mc Lennan) 1122.

Aluminium.

Aluminiumlegierungen u. ihre Brauchbarkeit für Feldflaschen u. Kochgeschirre (Boes etc.) 91. — Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Siliciumdioxyd (Jänecke) 359. — Wrkg. von sd. Essigsäure, Propion- u. Buttersäure auf Al u. Rk. (Seligman) 1010. — Bldg. von Aluminiumnitrid aus Tonerde, Kohle u. Stickstoff (Fraenkel etc.) 1011. — Aluminium-Aluminate (Martin) 1122. — Ternäres System CaO-Al_2O_3-MgO (Rankin etc.) 1123. — Haltbarmachung der Lsgg. des Natriumaluminats durch Kälte (Le Roy) 1124.

Cer und seltene Erden.

Derivate von Perceroxyd (Meloche) 204. 549.

Bogenspektrum des Cassiopeiums, Aldebaraniums, Erbiums u. des in weitere Elemente gespaltenen Thuliums (Eder) 242.

Verbb. von seltenen Erden (Grant etc.) 550.

At.-Gew. von Neodym (Baxter etc.) 1124.

Chrom.

Oxydation u. Reduktion ohne Säurezusatz. Rk. zwischen Ferrosulfat u. Kaliumdichromat (Neidle etc.) 204. — Chromylchlorid (Moles etc.) 285. — Chromihypophosphit (Mawrow etc.) 458. — Hochfrequenzspektra (K-Reihe) der Elemente Cr bis Ge (Siegbahn etc.) 828. — Additionsprodukte u. Photochemie des Chromchloridhydrats (Kurilow) 919.

Eisen.

Elektr. Widerstand u. krit. Punkte von reinem Eisen (Burgess etc.) 92. — Polymorphe Umwandlungen des reinen Eisens (Ruer etc.) 133. — Umwandlung von reinem Eisen (Oxley) 205. — Überführungszahl des Ferriions in Ferrichloridlsgg. (Hopfgartner) 243. — Überführungszahl des Ferroions in Ferrochloridlsgg. (Stepniczka-Marinković) 243. — Passivität von Eisenlegierungen von verschiedener Zus. u. Struktur (Moseley) 359. — Komplexe Eisensalze (Spacu) 403. — Rückkrystallisation von deformiertem Eisen (Chappell) 404. — Veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens (Lang) 458. — Eisensalmiakmischkrystalle (Lehmann) 458. — Period. Passivität von Eisen (Smits etc.) 965. — Passivitäts- u. Verzögerungserscheinungen bei anod. Entladung der Halogenionen etc. (Foerster) 1011. — Anod. Beziehungen von passivem Eisen u. Polarisationspotentiale unter dem Einfluß von Gasdrucken (Byers etc.) 1124. — Rkk. zwischen Eisenoxydul u. Kohle u. zwischen Kohlenoxyd u. Eisen (Falcke) 1125. — Thermoelektr. Methode zum Studium der Allotropie des Fe etc. (Benedicks) 1221. — Elektrische u. magnetische Eigenschaften reinen Eisens in bezug auf die Krystallgröße (Thompson) 1221.

Zink.

Chem. Paradoxon (de Vries) 360. — Aluminium-Zink-Legierungen (Bauer etc.) 551. — Induktionsperiode u. Passivität des Zinks (Centnerszwer etc.) 919. — Verdrängung der Metalle aus Salzlsgg. durch Zn (Centnerszwer etc.) 920.

Thorium.

Verzweigungsstelle der Th-Reihe (Loria) 285. — α-Partikel aus Thorium mit langer Reichweite (Rutherford etc.) 1125.

Mangan.

Wasserfreie Sulfate ($MnSO_4$ mit Li_2SO_4, $Na_2SO_4 . K_2SO_4$) (Calcagni etc.) 552. — Mangansulfid u. Best. dieses Metalls (Villiers) 598. — Oxydation von Manganlsg. in Ggw. von Luft (Lenher) 1013.

Kobalt.

Rkk. zwischen Kobaltoxydul u. Aluminiumoxyd bei höheren Tempp. (Hedvall) 1. — Rkk. zwischen CoO u. anderen Metalloxyden bei hohen Tempp. (Hedvall) 458. — Dispersionsgesetz der magnetoopt. Effekte im Ultrarot bei Fe u. Co (Voigt) 500.

Nickel.

Synthese der Nickelarsenide (Beutell) 598. — Initialmagnetisierung u. Temp. (Weiss etc.) 653. — Vergleich von Bogen- u. Funkenspektren von Ni unter Druck

(Bilham) 873. — Innere Reibung des Ni im magnet. Felde (Drago) 1125. Mischkrystallbldg. zwischen Metalloxyden (Hedvall) 1126.

Uran.

Unters. der Hydrate des Uranylnitrats u. des Uransäureanhydrids (de Forcrand) 1. — Reindarst. von Uran u. anderen Metallen (Baragiola) 92. — Polarimetr. Messungen von komplexen Uranylsalzen (Mazzucchelli etc.) 134. — Einfluß von Fremdstoffen auf die Aufnahme des Uran X_1 durch Kohle (Freundlich etc.) 323. — Explosionsfähigkeit des Uranitrats (Müller) 653. — Atomgewicht des Urans (Hönigschmidt etc.) 1126. — Spez. Gewicht von Urannitratlsgg. in Wasser, Alkohol u. einigen Säuren (Oechsner de Coninck) 1222.

Radium, Ionium etc.

Chem. Rkk. der Radioelemente (Paneth) 324. — Lebensdauer des Radiums (Gleditsch) 404. — Präparate, die zum Radioaktivieren von Flüss. u. Gasen durch Zuführung radioaktiver Emanation dienen (Landin) 956*. — Verdampfung des Ra C (Loria) 1126. — Extraktion u. Gewinnung von Ra, Ur u. Vd aus Carnotit (Parsons etc.) 1126. Atomgewichte der Isotopen Thorium u. Ionium (Hönigschmid) 828.

Blei.

Allotrope Modifikation des Bleies (Creighton) 1. — Röstreaktionsarbeit bei Blei; Gleichgewichte im System Pb-S-O (Reinders) 285. — Krystallisationskurve des Ammoniumnitrats u. Bleinitrats (Bogitch) 500. — Gleichgewicht: Bleisulfat, Schwefelsäure in Wasser bei verschiedenen Tempp. (Donk) 552. — Feste Lsgg. von Ca-, Sr-, Ba- u. Pb-Verbb. mit denen seltener Erden u. a. (Zambonini) 653. 873. — Dichte des Bleies aus radioaktiven Mineralien (Richards etc.) 1014. — Darst. von reaktionsfähigem Bleisuperoxyd (Panopolus) 1127. — Dichte u. kubische Ausdehnungskoeffizienten gewisser Substanzen: As_2O_3, $PbCl_2$, $PbBr_2$, $NdCl_3$ (Baxter etc.) 1127.

Quecksilber.

Eigenschaften kleiner Tröpfchen aus reinem Quecksilber (Schidlof) 135. — Dampfdruck von Thalliumamalgamen (Hildebrand etc.) 360. — Infrarotes Emissionsspektrum des Quecksilberbogens (Mc Lennan etc.) 404. — Absorptionsspektra von Hg, Cd u. Zn-Dämpfen (Mc Lennan etc.) 405. — Quecksilberlegierungen mit Thallium (Pawlowitsch) 655. — Elektr. Überführung in Amalgamen (Lewis etc.) 829. — Eigenschaften des mechan. zerstäubten Quecksilbers u. die Ladung des Elektrons (Schidlof etc.) 829. — EMK. der Magnesiumamalgame (Cambi) 1014. — Zustandsdiagramm der Hg-Tl-Legierungen (Roos) 1117.

Silber.

Krystallverschiedenheit des Silbers (Choudhri) 135. — Lösl. des Silberoxyds in Wasser (Rebière) 178. — Vorgänge beim Zusammenwirken von Gasen mit Pb u. Ag (Stahl) 324. — Erscheinungen u. Vorgänge beim Spratzen des Silbers (Stahl) 324. — Best. der Löslichkeit von Silbernitrit u. seines Dissoziationsgrades in gesättigter Lsg. (Creighton etc.) 360. — Struktur von Silberkrystallen (Vegard) 734. — Verteilungsformen des metall. Silbers (Liesegang) 873. — Eigenart der Röntgenstrahlenwrkg. auf das Bromsilber (Lüppo-Cramer) 1128. — Molekularzustand von geschmolzenem Chlorsilber (Lorenz etc.) 1128. — Dichtebestst. an geschmolzenen Silberhaloiden (Lorenz etc.) 1128. — Einschlüsse in den Silbervoltameterniederschlägen (Vinal etc.) 1128. — Elektr. Leitfähigkeit von geschmolzenen Silberhaloiden (Lorenz etc.) 1129. — Innere Reibung von geschmolzenen Silberhaloiden (Lorenz etc.) 1129. — Einfluß von Elektrolyten auf das Dissoziationsvermögen von Lösungsmitteln (Ssachanow etc.) 1222.

Kupfer.

Magnetochemie von Kupfersalzen u. Theorie des Magnetons (Cabrera etc.) 324. — Unterss. von Al-, Ni- u. Cu-Carbiden (Briner etc.) 405. — Kupferallotropie (Burgess etc.) 500. — Gegenseitige Löslichkeit von Cu u. Pb (Bogitch) 500. — Unters. des Systems CuJ-J_2 (Kremann etc.) 655. — Sulfide des Kupfers (Posnjak etc.) 829. — Elastizität des Kupfers (Colonnetti) 1052.

Wismut.

Widerstandsänderung von Bi im magnet. Felde (Trabacchi) 1014. — Wismuttelluräre (Amadori) 1053. — Subhalogenide einiger Elemente: Über die sogen. Subchlorüre u. Subbromüre des Bi (Marino etc.) 1129. — Hochfrequenzspektra der Elemente Tantal bis Wismut (Siegbahn etc.) 1131. — At.-Gew. von Bi (Oechsner de Coninck etc.) 1223. — Halleffekt u. verwandte Phänomene (Smith) 1223.

Polonium.

Hochfrequenzspektra der Elemente Polonium, Ra, Th u. U (Siegbahn etc.) 966. — Existenz einer Polonium-Wasserstoffverb. (Lawson) 966.

Cadmium.

Atomgewicht von Cd (Hulett etc.) 135; (Oechsner de Coninck etc.) 405. — Alkoh. Lsg. von Cadmiumjodid (Getman etc.) 135. — Absorptionsspektra der Dämpfe anorgan. Salze (Evans) 693.

Zinn.

Vermeintliche Zinn-Schwefelverb. Sn_2S (Fichter) 135. — Rk. zwischen Stannochlorid u. Kaliumdichromat. Ein Beitrag zur Kolloidchemie (Neidle etc.) 693. — Stanno- u. Plumboalkalidoppelhalogenide (Rimbach etc.) 873. — Änderung der inneren Reibung der Metalle mit der Temp. (Ludwik) 1129.

Molybdän.

At.-Gew. von Mo (Müller) 135. — Konstitutionsbest. der Heteropolysäuren (Rosenheim) 406.

Wolfram.

Schmelzpunkt des Wolframs (Langmuir) 205.

Vanadin.

Doppelbrechung des Vanadinpentoxydsols (Dießelhorst etc.) 243; (Freundlich) 734.

Gold.

Best. der Avogadroschen Konstante durch Messungen der Brownschen Bewegung der Teilchen in Goldhydrosolen (Westgren) 244. — Ausdehnungsmessungem an Gold u. an krystallisiertem Quarz zwischen 18 u. 520° nach der Methode von Fizeau (Müller) 829. — Rkk. des kolloiden Goldes (Zsigmondy) 875. — Hochfrequenzspektra der Elemente Gold bis Uran (Siegbahn etc.) 966. 1223. — Cetraria islandica als Schutzkolloid: Über kolloides Gold (Gutbier etc.) 1217.

Platin.

Einfluß von Katalysatorgiften auf die lichtelektr. Empfindlichkeit des Platins (Krüger etc.) 406. — Hydroxylaminsalze des zweiwertigen Platins (Tschugajew etc.) 407. — Silber-Platin-Legierungen u. Analyse derselben (Koifmann) 408. — Serie der Hydroxopentaminoplatinsalze (Tschugajew etc.) 408. — Spez. Wärme des Platins u. des Diamanten bei hohen Tempp. (Magnus) 459. — Serie der Triaminoaquosalze des zweiwertigen Platins (Tschugajew etc.) 694. — Umwandlung von Platin in Platinchlorwasserstoffsäure (Tingle etc.) 1015. — Den Cossaschen Salzen entsprechende komplexe Platinverbb. (Tschugajew etc.) 1130.

Palladium.

Cetraria islandica als Schutzkolloid. Kolloides Palladium (Gutbier etc.) 1218.

Rhodium.

Hochfrequenzspektra der Elemente As—Rh (Siegbahn etc.) 1131.

Legierungen.

Mikrostrukturveränderungen beim Glühen von Bronze (Rawdon) 136. — Normale Zinkbronzen: Mikrostruktur u. mechan. Eigenschaften (Rawdon) 325. — Säurebeständige Legierung zum Ersatz für Pt bei Herst. von Calorimeterbomben (Parr) 360. — Härte von Metallegierungen (Ludwik) 1131. — Galvan. Veredelung von Metallen mit Alkohol (van Deventer) 1223.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Elektronentheorie in der organ. Chemie (Mc Cleland) 205. — Freie organ. Radikale (Lipp) 552.

I. Acyclische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate.

Synthese des Heptandiols-1,7 u. einiger Derivv. des Hexans, Heptans u. Octans (Dionneau) 1. — Dampfdruck von Propan, Propylen u. *n*-Butan bei niederen Tempp. (Burrell etc.) 4. — Oxydierende Wrkg. des Sonnenlichts (Boedtker) 325. — Normales Nonan (Clarke etc.) 459. — Spaltung von leichten Kohlenwasserstoffen (z. B. Methan) (Herman) 816*. — Joddioxypropan (Lüders) 913*. 1210*. — Umwandlung von Iso- in Tertiärbutylbromid (Michael etc.) 1016. — Trimethyläthylmethan aus Pinakolinketon (Kishner) 1053.

Hydrogenisierung von flüchtigen Substst. u. Hydrogenisierung von Äthylen (Rather etc.) 460. — Kritische Konstanten von *n*-Butan, Isobutan u. Propylen u. deren Dampfdruck bei Tempp. zwischen 0° u. 120° (Seibert etc.) 552. — Darst. von Erythren (Ostromysslenski) 780. — Kondensation von Alkoholen mit Aldehyden in Ggw. wasserentziehender Stoffe etc. (Ostromysslenski) 831. — Darst. von Piperylen (Ostromysslenski etc.) 832. — Kondensation eines aus Aldehyd u. Alkohol bestehenden Gemisches zu Erythren (Ostromysslenski etc.) 875. — Synthesen mit Hilfe von Acetylen (Tschitschibabin) 920. — Darst. von Divinyl, Isopren, Piperylen etc. (Ostromysslenski) 1133.

Dampfdruck von Acetylen, Ammoniak u. Isobutan bei Tempp. unter ihren normalen Siedepunkten (Burrell etc.) 460. — Isopropenylacetylen (Farbenfabriken) 644*. — Wirkt Acetylen auf Metalle ein? (Reckleben etc.) 1137.

Alkohole und Äther.

Wrkg. von Aluminiumchlorid auf aliphat. Äther (Frankforter etc.) 460. — Darst. wasserfreier Alkohole (Winkler) 553.

Spaltung des Methylalkohols durch erhitztes Kupfer (Mannich etc.) 694. — Geschwindigkeit der Diffusion u. Hydratation in Lsg. (Padoa etc.) 1223.

Reinigung von benutztem Alkohol durch Paraffintropfen (Pohl) 44. — Darst. von Äthylbromid (Weston) 92. — Dest. von Aluminiumäthylat (Farbwerke) 193*. — Leitung des elektr. Stromes in Äthyläther (Fassbinder) 286. — Gleichgewicht im System Wasser-Äthylalkohol (Puschin etc.) 734. — Oxydation von Äthylalkohol mittels Kaliumpermanganat (Evans etc.) 921. — Einfache u. gemischte Alkylphosphate (Drushel) 1224.

Ester des Trichlorbutylalkohols (Wolffenstein) 124*. — Ester des tertiären Trichlorbutylalkohols u. ihre Pharmakologie (Wolffenstein etc.) 136; (Loewy etc.) 408. — Butylalkohol (Farbenfabriken) 239*. — Monoacetyltrichlortertiärbutylalkohol (Aldrich) 553.

Sitosterin u. Stigmasterin (Heiduschka etc.) 326. — Oxydationsderivv. des Cholesterins (Minovici etc.) 461. 832.

Hexylisoamylcarbinol (Wanin) 1054.

Gleichgewichte in Systemen, die höhere Alkohole, Wasser u. Salze enthalten (Frankforter etc.) 553.

Hydrogenisation von Tetraäthylbutindiol (Salkind etc.) 921. — Hydrogenisation von Dimethyldiphenylbutindiolen (Salkind etc.) 922. — Synthet.-aliphat. Terpenglykol (Longinow) 1054.

Mechanismus der Einw. von tribas. Natriumphosphat auf α-Monochlorhydrin des Glycerins (Bailly) 408.

Wahre Homologe des Glycerins: Heptantriol (Hamonet) 1224.

Wrkg. gewisser Elektrolyte u. Fettlösungsmittel auf den osmot. Druck u. Viscosität der Lecithinsuspensionen (Thomas) 326. — Ein von Bitterstoffen vollkommen freies Lecithin aus pflanzlichen Rohstoffen (Buer) 914*.

Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole u. Zucker (Fischer etc.) 656.

3-Methylbutinol, seine Homologen u. Analogen (Farbenfabriken) 815*.

Mineralsäureester.

Synthese der Glycerophosphorsäure (Bailly) 1055.

Schwefelverbindungen der Alkyle und Säuren.

Salze eines organ. Deriv. der schwefligen Säure (Riedel) 535*.

Elektrolyse der Alkalisalze der Sulfocarbonsäuren (Fichter etc.) 4.

Umwandlung von Ammoniumisäthionat durch Hitze (Miyake) 462.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Die mit organ. Nitroverbb. entstehenden Färbungen unter Berücksichtigung des Tetranitromethans (Macbeth) 409.

Äthylaminochromverbb. (Mandal) 92. — Darst. von Diäthylamin (Price etc.) 1137.

Darst. aliphatischer Aminohydrazine (Darapsky etc.) 138.

Metallorganische Verbindungen.

Salzartige Dithiotrimercuriverbb. (Denigès) 286. — Zwei Serien von komplexen Derivv. des zweiwertigen Platins mit der Koordinationszahl 6 (Tschugajew etc.) 360.

Einw. von Schwermetallsalzen auf Organomagnesiumverbindungen (Kondyrew etc.) 832.

Aldehyde.

Kupferhaltige Formaldehyde (Kunz-Krause) 554. — Salze der formaldehydschwefligen Säure (Bleckwenn) 686*.

Aldehydammoniak (Farbenfabriken) 646*. — Acetaldehyd aus Acetylen (Farbenfabriken) 1104*.

Gewinnung von salzsaurem Glucosamin aus Mucoid aus Ascitesflüss. (Oswald) 244.

Wagner-Saytzewsche Rk. bei Oleinaldehyden (Enklaar) 327.

Umwandlung der Zucker in Methylglyoxal (Neuberg etc.) 93.

Ketone.

Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkderivv. γ-Chlorketone u. Umwandlungsprodd. (Wohlgemuth) 5.
Chlorketone (Blaise) 1225.
Herst. von Aceton aus Holzessigsäure (Darrin) 141. — Natrium- u. Kaliumaceton (Farbenfabriken) 239*.
Oxymethylenbutanon u. Bildungsmethode von Oxymethylenverbb. (Diels etc.) 287.
Alkaliketone (Farbenfabriken) 239*.
Oxyalkylderivv. von KW-stoffen (Farbenfabriken) 317*.
Hexabromdiacetyl (Jackson etc.) 462.
Kondensation von β-Diketonen mit Diaminen (Rosanow) 923.
Best. der Konzentration von Hydroxylionen (Francis etc.) 327.

Säuren.

Freie Bildungsenergie von Ameisensäure (Branch) 361. — Uranylformiat (Müller) 463. — Bldg. von Formaldehyd u. anderen organ. Stoffen aus Ameisensäure. Selbstreduktion der Formiate (Hofmann etc.) 658. — Leitfähigkeit u. Viscosität von Elektrolytlsgg. in Formamid (Davis etc.) 877. — Stabilität des Silberfulminats unter Wasser (Peter) 923. — Alkaliformiate in wasserfreier Ameisensäure (Schlesinger etc.) 1137.
Konstitution der Fulminursäuren. Metafulminursäure (Ulpiani) 877.
Gleichgewicht im System Bleiacetat, Bleioxyd-Wasser (Jackson) 44. — Dualitätstheorie der Säurekatalyse. Katalyt. Aktivität der Monochloressigsäure in Ggw. ihrer Salze (Dawson etc.) 142.
Geschwindigkeit der Hydratation einiger Säureanhydride der aliphat. Reihe (Verkade) 142. — Verss. über die Waldensche Umkehrung. Ersetzungsrkk. der l-Phenylbromessigsäure (Mc Kenzie etc.) 361. — Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure u. Nitrocyanessigsäure (Darapsky etc.) 409. — Einige Salze der Chloressigsäuren (Bateman etc.) 464. — Herst. organ. Säureanhydride (Beatty) 594*. — Wrkg. von Salzen mit oder ohne Krystallwasser auf die Geschwindigkeit der Esterverseifung (Holmes etc.) 734. — Polymerisationsprodd. organ. Vinylester (Griesheim-Elektron) 865*. — Rk. zwischen Amylen u. Trichloressigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln (Timofejew etc.) 1015. — Neutralsalzwrkg. auf das chem. Gleichgewicht (Poma etc.) 1050. — Essigsäureanhydrid (Hewitt etc.) 1138. — Lanthanacetat u. dessen Hydrolyse (Vesterberg) 1226.
Oxydation gewisser Fettsäuren mit verzweigter Kette (Raper) 833.
Verseifungsprodukte des dimolekularen Isovalerylcyanids u. Darst. der Isobutyltartronsäure (Plattner) 783.
Synthese der normalen Tridecyl- u. Tetrakosylsäure (Levene etc.) 288.
Darst. u. Eigenschaften von Hydracrylsäureester (Drushel etc.) 142.
Zur Geschichte der Ölsäure (Fahrion) 1139.
Isomerie der Eruca-, Brassidin- u. Isoerucasäure (Mascarelli etc.) 143. 555. 1055. —
Glyceride der Linolsäure (Grün etc.) 836.
Zus., Struktur u. Eigenschaften der Gynocardsäure u. ihrer Derivv. (Ostromysslenski etc.) 695.
Elektrolyt. Zers. von organ. Säuren, welche eine dreifache Bindung enthalten (Vanzetti etc.) 881. 1139.
Cerebronsäure (Brigl) 834. — Überführung der Erucasäure in Oxybehensäure (Grün etc.) 1139.
Synthese des Amidooxalylbiurets und einiger Derivv. der Oxalsäure (Bornwater) 44. — Phenylester der Oxalsäure (Adams etc.) 599. — Schnelligkeit der Zers. von Elektrolyten im Licht im Vergleich zu ihrem Dissoziationsgrade (Bongiovanni) 967.
Komplexe Metallammine. Additionsverbb. aus trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltichlorid (Price etc.) 600.
Optisches Rotationsvermögen von Derivv. der Bernsteinsäure in wss. Lsgg. anorgan. Salze (Clough) 144.
Theoretische Betrachtungen über das Hydrieren von Fumarsäure mit Palladiumsol als Katalysator (Korevaar) 1226.
Krystallographie des Cyanmethyl- u. Benzoylcyanmethylglutakonimidkupferammoniumsalzes (Balzac) 1140.
Umsetzungen von Lactonen (Kohn etc.) 1226.
Stereochemie der Thioäpfelsäuren (Holmberg) 967.
Betrug beim rohen u. gereinigten Weinstein (Carles) 501. — Nichtexistenz von Metaweinsäure (Zwikker) 1228. — Polarimetr. Unters. über Veränderungen, welche die Weinsäure nach dem Schmelzen erleidet (Bruhat) 7.
Trimagnesiumcitrat u. die angeblichen bas. Magnesiumcitrate (Léger) 1055. — Magnesiumcitrat in wss. Lsg. (Léger) 1140; (Sart etc.) 1140.
Beziehung zwischen der Konfiguration u. Rotation epimerer Monocarbooxyzuckersäuren (Levene) 289.

Synthesen mit Hilfe von Organometallzinkverbb. α-Ketosäuren (Blaise) 601.
Kondensation von Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden, NH_3 u. Aminen (Petrenko-Kritschenko) 1055.

Aminosäuren.

Aminosäureester (Wolffenstein) 197*.
Kupferverb. des Glykokolls (Ville) 144. — Darst. von Glykokoll u. Diäthylcarbonat (Drushel etc.) 144.
Cycloglycylglycine; direkte Synthese durch Einw. von Glycerin auf α-Aminosäuren (Maillard) 8. 1228.
Nicht hygroskopische Salze des Cholins (Hoffmann-La Roche) 536*. — Gut krystallisierendes, nicht hygroskopisches Salz des Cholins (Vereinigte Chemische Werke Aktiengesellschaft) 645*. — Physiolog. aktive Derivv. des Cholins (Ewins) 837.
Darst. einer in Wasser leichtlöslichen Silberglykocholatverb. (Farbwerke) 149*. 447*. — Cholsäure u. Präparate derselben (Werner) 205.
Anhydride u. Amide der α-Aminosäuren (Graziani) 923.
Einführung der Guanidingruppe in das Polypeptidmolekül (Clementi) 413. — Synthese von hochmolekularen Polypeptiden aus Glykokoll u. l-Leucin (Abderhalden etc.) 736. — Wrkg. der peptolytischen Fermente auf Polypeptide (Clementi) 923.

Kohlenhydrate.

Konfiguration einiger höherer Monosaccharide (Peirce) 289.
Einw. von Alkali- u. Erdalkalicyaniden auf Zuckerarten (Rupp etc.) 328.
Spaltung racemischer Zuckerarten mittels optisch-aktiven Amylmercaptans; einige Mercaptale (Votoček etc.) 602.
Isomere Tetraacetate von Xylose u. Acetate von Melibiose etc. (Hudson etc.) 603. — Bromacetylxylose u. β-Triacetylmethylxyloside (Dale) 603.
Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole u. Zucker (Fischer etc.) 244. — Bldg. u. Darst. von Glucosemonoaceton (Irvine etc.) 362. — O bei der Oxydation von Glucose mit $KMnO_4$ in Ggw. von Alkaliverbb. (Witzemann) 735. — Acetobromglucose (Fischer) 738. — Ammoniakderivv. der Zucker (Levene) 784. — Glucoseaminoheptonsäure (Levene) 784.
Ein zweites krystallin. d-Fructosepentaacetat (Hudson etc.) 604.
Konstanten von Quarzkeilsaccharimeter u. spezifische Rotation von Rohrzucker (Bates etc.) 838. — Einw. von Saccharose auf Cuprokaliumlsg. (Maquenne) 362. — Vergleichende Rk. der Saccharose u. des Invertzuckers auf die Cu-K-Flüss. (Maquenne) 1229. — Ggw. anderer reduzierender Zucker als Invertzucker in techn. Zucker (Maquenne) 1231.
Darst. von Melibiose (Hudson etc.) 605.
Pflanzenkolloide: Alkalistärke (Samec) 1016.
Krystallisierte Polysaccharide aus Glykogen (Pringsheim etc.) 697.
Gelatinisierung von Pectin in alkal. u. erdalkal. Lsgg. (Haynes) 1140.

Derivate der Kohlensäure.

Kritische Punkte einiger schwer flüchtiger Gase: N, CO, O, CH_4 (Cardoso) 413. 1018 — Oxydation des CO in Ggw. von kolloidalem Pt, Ir u. Os (Paal etc.) 881. — Dichten der koexistierenden Phasen von CH_4 u. CO (Cardoso) 1018.
Dispersion von CO_2 im Ultrarot (Statescu) 414. — Wss. Lsg. der Kohlensäure (Strohecker) 1056. — Alkalicarbonate (Melikow etc.) 1056.
Gleichgewichtsbest. zwischen COS, CO u. S (Lewis etc.) 145. — Dissoziation von Kohlenoxysulfid (Lewis) 839.
Ester der Alkamine (Farbenfabriken) 536*.
Doppelverb. von H_2O_2 u. Harnstoff (Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk) 913*. — Metallharnstoffverbb. (Barbieri) 924.
Darst. von Trialkylhydantoinen (Einhorn) 195*.
Verhalten von Thioharnstoff u. Harnstoff gegen Essigsäureanhydrid (Kohmann) 9 — Kinetik der durch Kohle beschleunigten Oxydation des Phenylthioharnstoffs (Freundlich etc.) 414. — Harnstoffe u. Thioharnstoffe der aromat. Reihe (Farbenfabriken) 913*. — Rk. von Nitroprussidnatrium auf Thioharnstoff (Cambi) 1141.
Synthese von Glucocyamidinverbb. u. a. (Johnson etc.) 211.
Wrkg. der Metalle auf HgCN (Pertusi) 924 — Konstitutionsformel von Ferrocyanverbb. (Denigès) 1231.
Neue Rk. der Isosulfocyanate (Denigès) 363.

Harnsäure und Derivate.

Amide der Barbitursäure (Fiore) 924. — Halogenisierte Barbitursäuren (Biltz etc.) 1057.
Dichlorhydurilsäuren (Biltz etc.) 1060. — Abkömmlinge der Hydurilsäuren (Biltz etc.) 1061.
Oxydation der Harnsäure in alkal. Lsg. (Behrend etc.) 45.
Salzartige Doppelverbb. der ω-Methylsulfo

säuren von Aminen u. Purinderivv. (Abelin etc.) 644*.
Acidylderivate der Xanthinreihe (Merck) 687.*
Acidylsalicyloylderivv. des Theobromins (Merck) 397*.
Tetramethylendiguanidin (Kisel) 1018.

II. Isocyclische Verbindungen.

Best. der Ringspannung aus thermischen Daten (Verkade) 205. — Isomerisation von cyclischen Verbb. (Rosanow) 925.; (Kishner) 1019. — Baeyers Arbeiten über die Konstitution des Benzols (Dimroth) 1063.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta- und Octomethylen.

1,2-Diphenylcyclopropan aus Benzylidenacetophenon (Kishner) 1063.
Einw. von Ozon auf organ. Verbb. (Harries) 784. — Tri- u. Pentamethylenbis-α-iminosäuren (Schlesinger) 1064.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Kohlenwasserstoffe u. Halogenderivate.

Umtauschfähigkeit von Substituenten im Benzolkern (Holleman etc.) 46.
Unterss. über die Temperaturkoeffizienten der freien Oberflächenenergie im Temperaturgebiet von − 80 bis + 1650° (Jaeger etc.) 145. — Aromat. Fluorderivv. u. Nitrierung von *p*-Fluorchlorbenzol (Swarts) 206. — Über *m*-Difluorbenzol u. dessen Nitrierung (Swarts) 207. — Tetrachlorbenzalchlorid (Cassella & Co.) 396*. — Benzolformel (Le Bas) 1233. — Ausbreitung reiner u. gemischter Flüss. auf Wasser (Pockels) 1233.
Photobromierung des Toluols (Andrich etc.) 606.
Wrkg. von Trioxymethylen auf *p*-Xylol in Ggw. von $AlCl_3$ (Huston etc.) 207. 208. — Wrkg. von Trioxymethylen auf KW-stoffe in Ggw. von $AlCl_3$ (Frankforter etc.) 208.

N-haltige Derivate der KW-stoffe; Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

N-Alkylderivv. organischer Basen (Farbenfabriken) 863*.
Direkter Ersatz von Nitrogruppen durch Cl u. ein Chlorierungsverfahren (Meyer) 51. — Krystallform einiger Benzolderivv. (Repossi) 465. (Artini) 466. — Reaktivität der NO_2-Gruppe der aromat. Nitroverbb. (Giua) 555. — Trinitrotoluol (Copisarow) 839. — Rk. des Alkalis auf Trinitrotoluol (Copisarow) 839. — Fünftes Trinitrotoluol (− *s*) u. entsprechende Dinitrohalogensubstitutionsprodd. (Körner etc.) 1019. — Reinigung von Trinitrotoluol (Copisarow) 1142. — Bldg. von aromat. Nitroaminen etc. u. ihre Beziehung zu Benzolderivv. (Kipping etc.) 1234.
Bldg. von Schiffschen Basen von β-Phenyläthylamin u. Reduktion zu Alkaliderivv. dieses Amins (Shepard etc.) 926.
Krystallograph. Eigenschaften des Anilinnitrats (Wallerant) 9. — Aromat. Aminonitroverbb. u. ihre Substitutionsprodd. (Pomeranz) 275*. — Angebliche Isomerie des Formanilids (Hantzsch etc.) 329. — Monotrope polymorphe Anilide (Chattaway etc.) 501. — Alkoholyse von Salzen (Goldschmidt) 739. — Färbung der Gemische von Anilin mit aromat. Nitroverbb. (Orlow) 839. — Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol-Dimethylanilin-Benzol (Kremann etc.) 927. — Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol-Anilin-Benzol mittels Messung der inneren Reibung (Kremann etc.) 927. — Mischungswärmen binärer Gemische (Kremann) 928. — Wrkg. des Lichtes auf Mischungen von Ferrocyankalium u. p-Nitrosodimethylanilin (Gallenkamp) 1142.
Aromat. Diglycine (Fränkel etc.) 697. — Derivv. des m-Phenylendiamins u. m-Nitranilins in ihrer Geschmacks- u. hämolyt. Wrkg. (von Braun etc.) 969.
Perjodide von Phenacetin, Methacetin u. Triphenin (Emery) 698.
Gemischte Harnstoffe u. Thioharnstoffe der aromatischen Reihe (Farbenfabriken) 272*.
Einfluß von Kernsubstitution auf innere Komplexsalze bildende Gruppen. Nitrosoarylhydroxylamine (Baudisch) 329. — Innere Metallkomplexsalze des p-Toluolsulfosäureesters. Nitrosoarylhydroxylamine (Baudisch etc.) 331. — Innere Metallkomplexsalze. Nitrosoarylhydroxylamine (Baudisch etc.) 332. 333.
Arylazodicyandiamide (von Walther etc.) 839.
Umwandlung von 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol in 2 . 2′ . 6 . 6′-Tetranitro-4 . 4′-azoxytoluol (Brand etc.) 1020.
Farbe der Azokörper u. ihrer Salze (Kehrmann) 10. — Nitrate der Aminoazoverbb. (Casale) 606. — Natriumdimethylamidoazobenzolmonometasulfonat (Lami) 1066. — Oxydation des Dimethylaminoazobenzols (Angeli) 1144.

Verh. einiger Metalloxyde gegen Phenylhydrazin (Puxeddu) 883. — Reduzierende Eigenschaften von Phenylhydrazin (Puxeddu) 883. — Spaltung von Stickstoffverbb. (Angeli) 1143.

As-, Te-, Hg- etc. Verbindungen und Phenylmetallverbindungen.

Aromat. Telluretin-Verbb. (Lederer) 49. — Darst. aromat. Tellurverbb. (Lederer) 93. — Wasserlösliche Alkalisalze von Quecksilberverbb. (Chemische Fabrik von Heyden) 397*. — Phosphinsulfide u. Phosphinselenide (Strecker etc.) 415. — Elektrochem. Verss. mit organ. Arsenverbb. (Fichter etc.) 501. — Zur Kenntnis ortho-substituierter Xylyltellurverbb. (Lederer) 556. — Gemischte Bleitetraaryle (Lederer) 558. — Zur Kenntnis der Mesityltellurverbb. (Lederer) 558. — In Wasser leicht mit fast neutraler Rk. lösl. Derivv. kernsubstit. Bismethylaminotetraminoarsenobenzole (Boehringer etc.) 864*. — Komplexverbb. des Pt mit Telluräthern (Fritzmann) 928. — Darst. von mercurierten aromat. Alkoholen (Grignard etc.) 928. — Arsenhaltige Säuren u. ihre Salze (Heinemann) 956*.

Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.

Tolylester u. Toluidide der Nitrosulfosäuren des p-Xylols (Huston) 10. — Sulfonierung des Benzols (Mohrmann) 50. — Direkter Ersatz von Sulfogruppen durch Cl (Meyer) 51. — N-Halogenderivv. der p-halogensubstituierten Benzolsulfocyanide (Baxter etc.) 418. — Benzaldehyd-o-sulfosäure (Goldberger) 1234.

Dynamische Unterss. über Friedel-Crafts sche Rk. (Olivier) 246. — Bldg. von aromat. Sulfonen unter Einfluß von Aluminiumchlorid in einem Mittel von Benzolsulfosäurechlorid (Olivier) 247.

Phenole und Phenoläther.

Hydrolyse von Natriumphenolaten in wss. Lsg. (Boyd) 248.

Interpretation der Molekulargewichtsbeststs. in bezug auf die Resultate aus Messungen an Lsgg. (Turner) 11. — Rk. von Phenolderivv. auf Diazoessigester (Calcagni) 607.

Spektrograph. Unters. über die Ursache der Färbung der Acylderivv. des Pikrylmethylamids mit Alkali (Franchimont etc.) 52. — Nitrierung des Diäthyl-m-phenetidins (Reverdin) 94.

Konstitution der Phenolaldehydsalze (Pauly) 13. — Chromoisomerie der Phenolaldehydsalze (Hantzsch) 334. — Wasserlösliche Derivv. des Thymols (Chemische Fabrik H. Weitz) 1210*.

m-Phenetidin u. Derivv. (Reverdin etc.) 558. 1143.

Darst. von β-Orcin (Sonn) 699.

Chinone.

Derivv. von Tetrabrom-o-chinon (Jackson etc.) 1020.

Chinhydrone (Siegmund) 363.

Stereochemie der Chininoxime (Kehrmann etc.) 94.

Alkohole.

Tertiäre Aminobenzylalkohole u. ihre Derivate (von Braun) 970.

Einw. von Aldehyden auf primäre Hydramine. Oxydationsmethode (Hess etc.) 11; (Kohn) 607.

Aldehyde.

Semicarbazone des Benzaldehyds u. einiger Substitutionsprodd. (Henderson etc.) 467. — Verseifung von benzoylierten Cyanhydrinen durch Essigsäure in Ggw. von Metallsalzen (Aloy etc.) 883.

Darst. u. Zers. des Phenylhydrazons des Phenylnitroformaldehyds (Ciusa etc.) 1066.

5-Bromvanillinoxim, 5-Nitrovanillinoxim u. 6-Nitropiperonaloxim (Brady etc.) 420. — Dehydrodivanillin (Elbs etc.) 661.

Einige Derivv. des Methylvanillins u. neues Kondensationsprod. (Vanzetti) 1143. — Gefrier- u. Schmelzpunkt von Anethol (Meldrum) 1235.

Ketone.

Kondensation von Acetophenon mittels Na-Äthylat (Gastaldi etc.) 421.

Propylphenylketon (Graziano) 608. — Oxydation der Azoketone u. Azonitrile (Angeli) 1144.

Benzoylphenyloxydoäthan, ein drittes Isomeres des Dibenzoylmethans (Widman) 739.

Säuren.

Wrkg. von Diazomethan auf einige aromat. Säurechloride (Clibbens etc.) 96. — Verhalten von Nitrilen gegenüber organ. Mg-Verbb. (Turner) 96. — Benzoperoxyd (Vanino etc.) 334.

Neutrale Ammoniumsalze einiger substit. Benzoesäuren (Mc Master etc.) 13. — Einw. von Cyan u. seinen Halogenderivv. auf die gemischten Organomagnesiumverbb. Synthese der Nitrile u. Ketone u. a. (Grignard etc.) 52. — Leitfähigkeit gewisser organ. Säuren in absolutem Äthylalkohol (Lloyd etc.) 929.

Ersetzung des Halogens in opt.-akt. Phenylhalogenessigsäuren durch die Anilingruppe (Mc Kenzie etc.) 248.
Basische Salicylate (Oechsner de Coninck etc.) 97. — Leitfähigkeit der Säuren in absolutem u. wasserhaltigem Alkohol (Goldschmidt etc.) 423. — Dynamik der Kohlensäureabspaltung aus organ. Verbb. (Baur etc.) 423. — Acetylsalicylsaures Wismut (Vanino etc.) 503. — Anomalien der Zers. von Aspirin durch Wasser (Tsakalotos etc.) 559. — Salicyloyltheobromin (Merck) 815*. — Bromhaltige Derivv. des Salicylsäure-p-aminophenylesters (Abelin etc.) 1210*. — ω-Sulfosäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters u. ihre Derivv. (Abelin etc.) 1235.
Synthese von substituierten Syringasäuren (Bogert etc.) 560.
Bldg. von Ellagsäure aus Galloylglycin durch Penicillium (Nierenstein) 1238.
Esterverseifung durch Alkalien, insbesondere bei den Äthylestern der Phthalsäure (Wegscheider etc.) 53. — Kinetik der in Lsgg. der Phthalsäure u. ihrer Ester in weingeistigem Chlorwasserstoff auftretenden Rkk. (Wegscheider etc.) 54. — Polymorphe phthalylhalogensubstituierte Phenyl- u. Tolylhydrazide (Chattaway etc.) 97. — Chlorierungsverss. mit Antimonpentachlorid (Steiner) 98. — Übergangspunkte der polymorphen Phthalhydrazide (Chattaway etc.) 503. — Selenhaltige Phthaleine u. deren Halogenderivv. (Farbwerke) 646*. — Phthaleine (Meyer) 1224. — 4-Azo- u. 4-Azoxyphthalsäure (Goldberger) 1239. — 4-Azoxyphthalsäure (Sachs) 1239.
Derivv. der opt.-akt. Diphenylbernsteinsäure (Wren etc.) 99.
Mellithsäure u. ihre stickstoffhaltigen Derivv. (Mumm) 1022.
Zers. gewisser o-Nitromandelsäuren (Robinson etc.) 468.
Cumarinkondensation (Dey) 248.
Einw. von NH_3-Aminen etc. auf Dehydrobenzoylessigsäure (Schöttle) 929.

Aminosäuren.

Eine neue Synthese des Damascenins (Kaufmann etc.) 699. — Konstitution des Anthranils (Heller) 843.
Synthese von 3,5-Dinitrotyrosin (Johnson etc.) 146. — Umwandlung von Fibroin in Nitrofibroin (Johnson etc.) 147. — Bei der Einw. primärer Amine auf 1,3-Diketone sich bildende Körper (Rügheimer) 784.
Spektrograph. Studium von Aminosäuren u. Polypeptiden (Kober etc.) 15. — Verhalten von Aminosäuren gegen Neutralsalze in wss. Lsg. (Pfeiffer) 15. — Identifizierung von 3-Nitrotyrosin unter den Prodd., die bei der Hydrolyse von nitriertem Protein entstehen (Johnson) 469. — Künstlicher Aufbau von opt.-akt. Aminoverbb. (Vlahuta) 786. — Spektrophotometr. Studie über Kupferkomplexe u. a. (Kober etc.) 932.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Phenole und Phenoläther.

Phenoläther (Einhorn) 208.

Säuren.

Katalyt. Hydrogenisation organ. Verbb. mit unedlen Metallen bei Zimmertemp. (Kelber) 289. — Mechanismus der Perkinschen Rk. (Bakunin etc.) 932.
Cumarinderivv. (Dodge) 933. — Dithiocumarin (Simonis etc.) 1023.
Nitrierung der Phenylpropiolsäure (Reich) 1239.
Phenylfumarsäure (Almström) 55.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Hydroaromat. Kohlenwasserstoffe, Alkohole u. Ketone (von Auwers etc.) 99. — Beziehungen zwischen Konstitution u. physikal. Eigenschaften isomerer u. homologer hydroaromat. Verbb. (von Auwers) 101. — Einw. von wasserfreiem Aluminiumchlorid u. Trioxymethylen auf Cyclohexan (Nastjukow etc.) 700.

Alkohole.

Dehydroresorcine u. ihre Reduktion (Uspenski) 1026.

N-Verbindungen.

Halogenquecksilberverbb. (Calzolari etc.) 934.

Ketone.

Abwandlung der hexacyclischen Ketone in Cyclopentanone (Wallach etc.) 365.

Säuren.

Naphthensäuren (von Kozicki etc.) 1145.

Terpene, Campher und Harze.

Terpene.

Adolf von Baeyer u. Entwicklung der chem. Industrie der hydroaromat. Verbb. u. Terpenkörper (Harries) 1224.

β-Phellandren (Francesconi etc.) 973.
Bicyclische Kohlenwasserstoffe von gesättigtem Charakter (Nametkin) 884. — Einw. von Salpetersäure auf Camphan (Nametkin)etc.) 884. — Isocamphan u. Isocamphanderivv. (Nametkin etc.) 885. — Camphenilan u. Camphenilanderivv. (Nametkin etc.) 885.
Oxypinene (Blomén) 290. — Elektr. Leitfähigkeit bei der Oxydation des Benzaldehyds u. des Pinens (Jorissen etc.) 290.

Terpenalkohole.

Mentholhomologe (Boedtker) 290. — Rk. der Ester mit Jodmagnesiumalkoholaten (Stadnikow) 1067.
Zingiberol, ein neuer Sesquiterpenalkohol im äth. Öl des Ingwers (Brooks) 935. — Elemol, ein in der Natur vorkommender Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ (Semmler etc.) 1239.

Terpenaldehyde und -ketone.

Benzalmenthone (Boedtker) 369.
Carvonstudien (Müller) 662. — Reduktion u. Oxydationsprozeß in der Gruppe der Terpene (Cusmano) 1146.
Isopulegolphosphinsäure (Dodge) 561. —
Autoxydationen im Lichte in der Terpenreihe (Sernagiotto) 1147.
Abkömmlinge des Methylencamphers (Rupe etc.) 291. — Drehungsvermögen, Brechungsvermögen u. molekulares Lösungsvolumen von Campher, Bromcampher u. Äthyltartrat in verschiedenen Lsgg. (Peacock) 335. — Zu Injektionen geeignete Lösungen von Norcampher (Farbenfabriken) 352*. — Kondensationsprodd. aus Terpenen u. aromat. Aminen etc. (Chemische Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering] 776*. — Chloralkampher (Tsakalotos) 1147. — Herst. des künstlichen Camphers (Kauffmann) 1240.

Terpensäuren.

Anemonin (Asahina) 740.

Ätherische Öle.*)

Norwegisches Terpentinöl (Fosse) 55. — Ätherische Öle: Eucalyptolbest. (Schimmel) 55. — Äth. Öl von Cymbopogon sennaarensis Chiov. (Roberts) 103. — Zus. von Holzterpentinöl (Adams) 148. — Abänderung der Kennzahlen von Ylang-Ylangöl (Gibbs) 209. — Coniferenöle: Nadel-, Zweig- etc. -öl der Weihrauchfichte (Schorger) 608. — Äth. Öl der Sugiblätter (Uchida) 1026. — Äth. Öl von Hinokiholz (Uchida) 1027.

Kautschuk.*)

Lösungsgeschwindigkeit von Flüss. im Kautschuk (Bary) 561. — Definition, Klassifikation u. Bewertung von Kautschuk (Ostromysslenski) 700. — Zwei neue Konstanten des Kautschuks, Elastizitätspunkt u. tote Temp. (Ostromysslenski etc.) 702. — Synthesen von Kautschuk etc. (Ostromysslenski) 973. — Synthese von symm. Erythrenkautschukbromid u. a. (Ostromysslenski) 1027. — Polymerisation von Äthylenverbb. u. über den Mechanismus der Umwandlung von Vinylbromid in Erythrenkautschukbromid (Ostromysslenski) 1068. — Struktur des Kautschuks (Ostromysslenski) 1068. — Synthese des natürlichen Kautschuks, ausgehend vom β-Myrcen u. über β-Myrcen (Ostromysslenski) 1068. — Umwandlung von Isopren u. β-Myrcen in Kautschuk u. a. (Ostromysslenski) 1136.

Harze.*)

Chemie der Asphalte mit Berücksichtigung ihrer photochem. Eigenschaften (Gödrich) 56. — Autoxydation des Kolophoniums (Fahrion) 335. — Persisches Galbanum (Marsden) 504.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Über Ringbildung: die Kauflersche Formel für Diphenylderivv. (Turner) 148. — Krystallform des Diphenyljodoniumchlorids $C_{12}H_{10}JCl$ (van der Veen) 609. — Tetraoxyldiphenyl aus der Resorcinschmelze (von Friedrichs) 974.
Darst. der KW-stoffe von der Formel $[C_8H_5]_2CH \cdot R$ (Bodroux) 148. — Halogenderivv. der KW-stoffe der Diphenylmethanreihe (Nastjukow etc.) 935.
Farbenrkk. von Triphenylmethanderivv. (Noelting etc.) 370.
Organ. Molekularverbb. (Norris) 1029.
Verbb. von Triphenylmethyl u. einigen gesättigten Kohlenwasserstoffen (Gomberg etc.) 470. — Darst. von p-Oxytriphenylcarbinol u. das Verfahren, das korrespondierende Triarylmethyl zu isolieren (Gomberg etc.) 471. — Erweiterung des Begriffs der Halochromiemängel der Carbonium-Chinonimid- u.

*) S. auch: Physiologische Chemie, S. XXIII, Analytische Chemie, S. XLIV, u. Technische Chemie, S. LIII.

Chinocarboniumtheorie der halochromen Salze (Ismailski) 704. — Triphenylmethylnatrium (Schlenk etc.) 743.
Stereoisomerie des symmetr. Diphenyldiäthyläthans (Lepin etc.) 787.
Verbb. des N mit fünf Kohlenwasserstoffresten (Schlenk etc.) 742. — Oxydation des Thiodiphenylamins (Pesci) 936. — Reduktionen mit Schwefel-Schwefelalkalilsg. (Cobenzl) 1069.
Nitrosamine primärer aromat. Amine (Griesheim-Elektron) 1211*.

Alkohole.

Bildung von Äthern u. Estern bei Einw. von Jodmagnesiumalkoholaten auf Ester (Stadnikow) 1067.
Natur der Schwingungen, die die Farbe von Farbstoffen hervorrufen (Watson etc.) 335.
Lichtechte Triarylmethanfarbstoffe (Farbwerke) 351*.
Benzolbisazophenolphthalein (Oddo) 149.— Farbstoffe der Phthaleinreihe (Geigy) 537*. — Selenhaltige Phthaleine u. Halogenderivv. (Farbwerke) 1287*.
Über Ammoniumbasen, welche den Charakter von Alkalien besitzen u. a. (Kehrmann) 56. — Einfluß hinzukommender Auxochrome auf die Farbe von Farbstoffen: Phthalein- u. Benzeinfarben (am Medhi etc.) 209.

Aldehyde und Ketone.

4,4'-Diaminodiarylketone u. deren Derivv. (Badische) 196*. — Nitrosohydrazone u. deren Umlagerung (Busch etc.) 609.
Wrkg. des Lichtes auf Benzophenon u. Buttersäure (de Fazi) 937. — Über hylotrop-isomere Körperformen (Schaum etc.) 975.

Säuren.

Oxytriarylmethancarbonsäuren (Farbenfabriken) 645*.
Substituierte Benzoylbenzoesäuren (Hofmann) 104.
Über die angebliche Unbeständigkeit hochmolekularer Iminosäuren (Schlesinger) 1240.
Isomerie der Benzyl-o-carbonsäuren u. ihrer Derivv. (Hantzsch etc.) 293.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Kondensation von aromatischen Oxyaldehyden mit Diketohydrinden (Sastry etc.) 106. — Einw. von S auf Inden, Hydrinden u. Cyclopentadien (Friedmann) 209. 1030. — Synthese von Indandionen. Mellophan- u. Prehnitsäure (Freund etc.) 757.
Fulvenreihe (Courtot) 56. 1241. — Synthese des α-Äthyl-β-phenylindons (de Fazi) 1070. — Synthese des α-Methyl-β-phenylindons (de Fazi) 1147.

Naphthalingruppe.

Harnstoffe u. Thioharnstoffe der Naphthalinreihe (Farbenfabriken) 274*. — Harnstoffe der Naphthalinreihe (Farbenfabriken) 271*. 274*. — Reinigen von Rohnaphthalin (Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.) 318*. — Gewinnung flüss. Kohlenwasserstoffe durch Einw. von Aluminiumchlorid auf Naphthalin unter Druck (Fischer) 663. — Löslichkeit von Naphthalin in NH_3, Ursache von Naphthalinverstopfungen (Hilpert) 886; (Bronn) 1148..
Überführung des α-Methylnaphthalins in 1,2-Di-α-naphthyläthan u. Picen (Friedmann) 613.
Aromat. Substst. mit mehrwertigem Jod (Mascarelli etc.) 149. 1070.
Isonaphthsultam u. Chlorderivv. des Naphthsultams etc. (Zincke etc.) 1242.
Abkömmlinge des o-Aminophenols u. α-Amino-β-naphthols (von Meyer etc.) 58. — β-Dinaphthol u. β-Oxy-α, β-naphthyläther (Hinsberg) 150. — Krystallformen der beiden Naphthole (Stortenbeker) 663. — Krystallform des α-Naphthols (Steinmetz) 664. — 1,4,5,6-Tetraoxynaphthaleine (Wheeler etc.) 937.
Einw. der drei isomeren Aminophenole auf α-Naphthochinon (Grossmann) 371.
Arylamide der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure (Farbwerke) 124*. — Carbonsäuren der Oxyarylcarbonsäurearylide (Griesheim-Elektron) 815*. — Derivv. der Lapacholsäure (Monti) 1148.
Konfiguration der beiden Oxime des α-Naphthylphenylketons (Betti etc.) 150. — Stereoisomere Oxime der β-Naphthylphenylketone (Poccianti) 1148.
Umwandlung des Acenaphthylens u. Synthese des Biacenaphthylidens, eines neuen gelben Kohlenwasserstoffs (Doliński etc.) 61.
Acenaphthenarylhydrazone (Cruto) 562.
Therm. Zers. von hydrierten aromat. Kohlenwasserstoffen (Jones) 210. — Struktur der Dihydro-β-naphthoesäuren (Derick etc.) 938. — Struktur der Dihydro-α-naphthoesäuren (Kamm etc.) 940. — 2,3-Diketodihydrothionaphthene (Stollé) 1103*.
1,2-Naphthindandion (Noto) 614.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

Anisotrope Wasserlsg. (Sandqvist) 107. - Opt. Anomalie der Fluorenon u. Allochrysoketon-1-carbonsäure (Hantzsch) 338.

Dichloranthracenhexachlorid u. Dichloranthracenoctochlorid (Farbwerke) 193*. — Darst. von 1-Oxy-2-anthracoyl-o'-benzoesäure (Schaarschmidt) 614.

Chrysarobin des Handels (Eder) 978.

Anthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 85*. — Arylidoanthrachinonderivv. (Farbwerke) 86*. — Darst. von Chlorderivv. des N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins u. seiner Substitutionsprodd. (Farbwerke) 198*. — Substituierte Mercaptane der Anthrachinonreihe (Griesheim-Elektron) 397*. — Fein verteilte Farbstoffe der Reihe des N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazins (Farbwerke) 534*. — Reduktionsprodukte der 1- u. 2-Benzoylanthrachinone (Schaarschmidt etc.) 615. — Chloranthrachinone (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) 686*. — 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure (Ullmann etc.) 979.

β-Aminoanthrachinone (Badische) 84*. — Methylaminoanthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 85*. — 3-Nitro-2-aminoanthrachinon (Griesheim-Elektron) 646*.

Rk. von Diazoniumsalzen auf Anthranol (Omarini) 473.

4-Alkyl-1-oxyanthrachinone u. Substitutionsprodd. (Ullmann) 1211*.

Trennung der Mono-β,2,6- u. 2,7-sulfosäuren des Anthrachinons (Crossley) 15.

Wasserlösliche, grünstichig blaue Farbstoffe der Anthrachinonreihe (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 86*. — Darst. von Sulfosäuren der Anthrachinonreihe (Farbenfabriken) 198*. — Farbstoffe der Anthracenreihe (Badische) 351*. — Stickstoffhaltige Kondensationsprodd. der Anthrachinonreihe (Farbwerke) 777*. — Bas. Farbstoffe der Anthrachinonreihe (Farbenfabriken) 778*. — Thioharnstoffe der Anthrachinonreihe (Griesheim-Elektron) 1287*. — Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe (Griesheim-Elektron) 1287*.

III. Heterocyclische Verbindungen.

Furfurangruppe.

Oxoniumverbindungen (Faworski etc.) 745. — Über Desoxine, als Furanderivv. (Kotjukow) 1071.

Bldg. von ω-Oxy-s-methylfurfuraldehyd von Kohlenhydraten u. Einw. auf die Best. von Pentosanen u. Methylpentosanen (Cunningham etc.) 1032.

Thiophengruppe.

Arsenhaltige Säurederivv. des Thiophens (Finzi) 474; (Finzi etc.) 475. — Best. von Thiophen in Benzol (Paolini etc.) 616. 1072.

Pyrrolgruppe.

Einw. von Derivv. der Dreikohlenstoffreihe auf Pyrrol (Hess etc.) 17.

Einw. von Grignards Reagens auf tertiäre Pyrrole (Hess) 64. — Über das Pyrrolschwarz (Angeli) 1072. — Struktur von Tripyrrol (Tschelinzew etc.) 1246.

Darst. von Dipyrrylketon (Tschelinzew etc.) 789.

Nitro-α-pyrrolcarbonsäuren (Hale etc.) 504. — Isomerie der Organometallverbb. des Pyrrols bei Einw. von Chlorkohlensäure- u. Kohlensäureestern (Tschelinzew etc.) 789.

Diketopyrrolidinderivv. (Chemische Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering]) 195*. 535*.

Umwandlung von Glutaminsäure in l-Pyrrolidoncarbonsäure in wss. Lsg. (Foreman) 1098.

Dipyrryldiphenylmethan, Pyrryldiphenylcarbinol u. ein neuer Farbstoff der Pyrrolreihe (Tschelinzew etc.) 1247.

Cumarongruppe.

Autoxydation unter Ringöffnung (von Auwers) 1075.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Formyl- u. Aldehydderivv. des Pyrrols u. Indols (Alessandri) 1072.

Derivv. des α-Methylindols (Scholtz) 745.

Vork. von Indol u. Skatol (von Lippmann) 297.

Verhalten des 3-Oxythionaphthens im Organismus u. Thioindican (Schwenk) 372. — Sulfurylindoxyl (Claasz) 746.

Darst. von oxindol-p-sulfosaurem Natrium (Hausmann) 194*.

Kondensationsprod. aus Isatin u. Resorcin (Farbwerke) 644*. — Lichtchem. Synthese von Indolderivv. (Pfeiffer etc.) 789. — Derivv. des Isatins u. des Dioxindols (Kohn etc.) 1247.

Baeyersche Indigoarbeiten (Friedländer) 1233.

Darst. substituierter Indigos (Bodinus) 1150.

Leukoderivv. der indigoiden Farbstoffe u. ihre Ätherifikation (Tschilikin) 942.

Carbazol.

3-Nitro- u. 3-Aminocarbazolmonosulfosäure u. deren am Pyrrolstickstoff alkylierte Derivv. (Farbwerke) 777*.

Azole.

Darst. von Di-1-aryl-5-pyrazolonen (Farbwerke) 196*. — Antipyrinmethylarsinat (Barthe) 845.

Darst. von den Indazolen ähnlichen Körpern mit geschlossener Kette aus nitrierten u. bromnitrierten o-Anisidinen (Noelting etc.) 372.

Bldg. von Isoxazolonen aus Aldehyden u. Isonitrosolävulinsäure (Diels etc.) 507. — Isomere Phenylmethylisoxazolcarbonsäuren (Betti etc.) 617.

Tetrabrom-o-phenyldiacetamid (Jackson etc.) 1021.

Kondensation von Zimtaldehyd mit Hydantoinen (Johnson etc.) 151. — Rk. zwischen Hippursäure u. Thiocyanaten (Johnson etc.) 211.

Wrkg. von sauren Reagenzien auf substituierte Harnstoffe u. Thiazole (Dains etc.) 748.

Derivv. des Sulfazons. Heterocyclische Sulfone (Claasz) 508.

Kondensation von Aldehyddiacetaten u. Phenylhydrazonen mit 2-Thiohydantoin (Nicolet) 617.

Stereochem. Studien an Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern (Busch) 664. — Unters. von nichtaromat. Diazosalzen (Chattaway etc.) 1151.

Dibutyramid u. Dipropyltriazol mit seinen Salzen (Miller) 888. — N-Arylnaphthylentriazole (Elter) 475.

Pyrone und Pyrane.

Krystallform des Maltols (Steinmetz) 669. — Kryoskopische Unters. der Säurederivv. des Dimethylpyrons (Plotnikow) 983. — Thermische Analyse des Systems: Dimethylpyron-Trichloressigsäure (Plotnikow) 1073.

Synthese von 1-Thiochromonen (Simonis etc.) 1024.

Bldg. von Flavonolen aus Benzalcumaranonen (von Auwers) 1073.

Verhalten von Xanthydrol gegen einige Amide u. Amine (Adriani) 154. — Einfluß der Konstitution auf die bas. Eigenschaften des Sauerstoffs (Ghosh) 214. — Zers. von Aluminiumphenolaten durch Hitze (Möhlau) 298. — Oxoniumverbb. mit reaktivem Methylen (Borsche etc.) 751.

Umwandlung der natürlichen Flavonfarbstoffe in Pyranolfarbstoffe (Watson etc.) 155.

Pyridingruppe.

Symmetr. Triaminopyridin (Meyer etc.) 65. — Pyrrolidinanaloge, in denen das Stickstoffatom durch Phosphor, Arsen oder Antimon ersetzt ist (Grüttner etc.) 510.

Darst. von *γ*-Aminoderivv. bei der Amidierung von Verbb., die den Pyridinring enthalten (Tschitschibabin) 1032.

Friedel-Craftssche Ketonsynthese in der Pyridinreihe (Wolffenstein etc.) 156.

Synthese von Pyridinderivv. (Gattermann etc.) 755. — Doebnersche Rk. (Ciusa) 983.

Einw. von Diphenylharnstoffchlorid auf organ. Basen (Dehn etc.) 18. — Einw. von Aldehyden auf Hydramine der Pyrrolidin- u. Piperidinreihe (Hess) 107. — 3,3-Dimethylpiperidin (Dunlop) 423. — Bildungswärme organischer Additionsverbb. (Vanzetti etc.) 983. 1152.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Pimelinsäure (Schmidt) 795.

Wrkg. von Alkali auf die Nitrosamine der 4-Piperidonderivv. (Evens etc.) 327.

Chinolingruppe.

Herst. von mercurierten Chinolinderivv. (Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.) 194*.

Synthese von Isochinolinderivv. (Kaufmann etc.) 889.

Aminoderivv. der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (Farbwerke) 40*. — Substituierte Chinolin-4-carbonsäuren (Farbenfabriken) 645*.

8-Oxychinolincarbonsäuren u. ihre Derivv. Dioxyanthrachinon-3,7-dichinolin (von Niementowski etc.) 253.

Aufspaltung des hydrierten Chinolinringes durch Reduktion (von Braun etc.) 707.

Bldg. von Pyridin- u. Isochinolinbasen aus Casein (Pictet etc.) 565. 1248.

Farbstoffe der Acridinreihe (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) 86*.

Alkaloide.

Alkaloidchemie (Einbeck) 20. — Synthetische Alkaloide (Fiore) 1076.

Umwandlung von Cinchonin in Cinchotoxin (Biddle etc.) 20. — Umwandlungsverhältnis von Cinchonidin in Cinchotoxin (Biddle etc.) 20. — Veratrin u. einige von seinen Derivv. (Frankforter etc.) 511. — Halogendoppelsalze von Chinin- u. Harnstoff (Golubew) 709. — Verbb. aus Chininderivv. u. Dialkylbarbitursäuren (Merck) 913*.

Darst. von am Stickstoff entmetylierten Derivv. von Alkaloiden der Morphinreihe u. deren Salzen (Hoffmann-La

Roche & Co.) 195*. — Darst. von N-Allylnorkodein u. N-Allyldihydronorkodein (Hoffmann-La Roche & Co.) 196*. — Einw. von Methylal auf Tetrahydropapaverin (Pictet etc.) 563. — Entmethylierung des Isoberberins (Scholtz) 709. — Unterss. über Berberin (Freund etc.) 756. — Unterss. über Morphiumalkaloide (von Braun) 983.

Einw. von SO_2 auf das Eserin, Geneserin u. ihre Derivv. (Polonovski etc.) 107. — Zus. des Yohimbins u. seine Beziehungen zur Yohimboasäure. Mesoyohimbin, ein neues Yohimbehealkaloid (Spiegel) 107 — Identität von Yohimbin u. Quebrachin (Spiegel) 108. — Abbau des Scopolins. Scopolin → Hydroscopolin → Scopolinsäure (Hess etc.) 158; (Schmidt) 299. 566. — Teilsynthese des Eserins und Geneserins (Polonovski etc.) 710. — Alkaloide der Calabarbohne. Wrkg. von Phenylisocyanat: Phenylhomologe des Eserins u. Geneserins (Polonovski) 890.

Azine.

Selenazinfarbstoffe (Karrer) 711.

Synthese der Diazine u. Derivv. des Chlorals u. Bromals (Minovici etc.) 476. 846.

Pyridazinone (Ketotetrahydropyridazine) (Mungioli) 476.

Merichinoide Salze (Hantzsch) 846.

Pyrimidinaldehyde u. ihr biochem. Vermögen (Johnson etc.) 159. — Synthetisierung von 2-Ketopyrimidinen u. ihren S-Analogen (Johnson etc.) 160. — Alkylierung von 2-Mercaptopyrimidinen (Johnson etc.) 512.

Einw. von Hydrazinhydrat auf Nitrile (Lifschitz) 797.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe etc.

Glucoside.

Biochem. Synthese der d-Glucoside einwertiger Alkohole. α-Alkyl-d-glucoside (Bourquelot) 16. — Aktivität der anderen Enzyme des Emulsins beim Verlaufe der biochem. Synthese der β-Alkoholglucoside durch β-Glucosidase (Bourquelot etc.) 563. 1148. — Biochem. Synthese des γ-Monoglucosids des gewöhnl. Propylenglykols mit Hilfe der α-Glucosidase (Bourquelot etc.) 1148.

Biochem. Synthese des α-Monoglucosids des gewöhnlichen Propylenglykols mit Hilfe der α-Glucosidase (Bourquelot etc.) 151. — Bromverbb. der Saponine u. ihrer Spaltungsprodd. (Hoffmann-La Roche & Co.) 350*. — Sphingomyelin (Levene) 788. — Derivv. von Sphingosin u. Dihydrosphingosin (Levene etc.) 788. — Glucosidifizierung des Glycerins durch die α-Glucosidase (Bourquelot etc.) 1070. — Glucosidifizierung von Glycerin durch β-Glucosidase (Bourquelot etc.) 1070. — Digitalissamenglucoside u. deren Spaltungsprodd. (Kiliani) 1148.

Bitterstoffe.

Spaltung des β-Nataloins u. des β-Homonataloins (Léger) 1070.

Natürliche Farbstoffe.

Bixin (Rinkes) 336. — Sensibilisierungsspektren von Pflanzenfarbstoffen auf Bromsilberkollodium (Eder) 888. — Phylloerythrin (Fischer) 982. — Physikochemische Studien über die Synthese eines chlorophyllartigen Pigments (Mary etc.) 1031.

Zur Kenntnis der Flechten u. ihrer charakteristischen Bestandteile (Hesse) 336.

Blutfarbstoffe.

Unterss. über Bindung des Quellungswassers in quellbaren Krystallen (Katz) 210. — Bindung des von Häminkrystallen aufgenommenen Wassers (Katz) 210. — Hämoglobinpräparat aus defibriniertem Blut von Schlachttieren (Sgalitzer) 1288*.

Gallenfarbstoffe.

Urinporphyrin (Fischer) 297. — Konstitution des Hämins u. des Bilirubins (Küster) 504. — Bilirubin (Fischer) 788. Kolporphyrin (Fischer) 1070. — Hämatoporphyrin aus Harn u. Knochen (Schumm) 1071.

Eiweißkörper.

Hefeneiweiß (Neuberg) 162. — Dampfdruck von Gelatine-Wassergemischen (Gerike) 163. — Jodeiweiß (Oswald) 477. — Einw. von Brom auf Eiweißkörper u. Aminosäuren (Siegfried etc.) 513. — Hydrolyse von Eiweißstoffen pflanzlichen Ursprungs unter Einfluß des Papains (Deleanu) 566. — Brechungsindices von Lsgg. gewisser Proteine: Edestin (Schmidt) 713. — Verhalten der Roheiweißstoffe des Hühnereis gegen polarisiertes Licht, adsorbierende Mittel u. beim Zentrifugieren (Rakusin) 797. — Opt. Aktivität, die Adsorption u. das

Zentrifugieren von Caseinlsgg. (Rakusin) 798. — Wrkg. von Diazomethan auf Caseinogen (Geake etc.) 848. — Optische Eigenschaften von Eiweißverbb. usw. (Rakusin) 1032. — Drehungsvermögen wss. Lsgg. von Albumin-Pepton u. ihre Adsorption durch Tonerde (Rakusin etc.) 1033. — Drehungsvermögen der Erdalkalicaseinate (Rakusin etc.) 1033.

Gehirnkephalin (Levene etc.) 798. — Aus Proteinstoffen bei tiefgreifender Spaltung mit Salpetersäure erhaltene Verbb. (Mörner) 985. — Kephalin von Eidotter, Niere u. Leber (Levene etc.) 1152.

V. Physiologische Chemie.

Micellen sind zur Erklärung unkomplizierter Quellung überflüssig (Katz) 986.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Phosphorsäure in Stärke (Northrop etc.) 943. — Aschenbest. in nicht offizinellen Drogen (Newcomb) 164. — Aschenbest. von Digitalis (Newcomb etc.) 164. — Veränderungen in der Mineralzus. des Saftes etc. des wilden Weinstockes u. des Zuckerahorns (Shedd) 713. — Vork. von haemaloiden Eisen in der Pflanze (Gola) 1249. — Fluor im Pflanzenreich (Gautier etc.) 1250.

Ablagerung der Säuren u. Zucker in den fleischigen Früchten (Demoussy) 164. — Chem. Unters. des Phosphor-Wolframsäurenniederschlages von Reisschalen (Drummond etc.) 1152. — Vergleich zwischen den Mol.-Geww. des Protagons u. der daraus erhaltenen Phosphatide u. Cerebroside (Pearson) 1152. — p-Oxyphenyläthylamin in Misteln (Crawford etc.) 1152.

Komplexe Kohlenhydrate u. Formen des Schwefels in den Seealgen der Küste des Atlantischen Ozeans (Hoagland etc.) 299.

Ölhaltige Samen der Philippinen u. ihre Eigenschaften (Brill etc.) 216. — Samenöl des wilden Weins. Vitis riparia (Beal etc.) 477. — Bestandteile des Zimtöls (Dodge etc.) 478. — Bohnenöl (Öl von Phaseolus vulgaris) (Witke) 759. — Tormentol (Goris etc.) 848. — Alfalfasamenöl (Jacobson etc.) 943.

Fett von „Nux Vomica" (Watt etc.) 1153.

Destillationsöle verschiedener Teile von Acorus calamus L. (Russell) 217. — Öl von Juniperus Oxycedrus (Huerre) 1153.

Pilzgerüche (Herrmann) 67.

Eigenschaften eines in den Pflanzen allgemein verbreiteten Chromogens (Wolff etc.) 165. — Anthocyane (Willstätter) 423. — In der Samenhaut der Abrus precatorius enthaltene Färbsubstanzen (Sarkar) 848.

Cymarin des canad. Hanfes u. damit verwandte Herzgifte (Trier) 67. — Giftigkeit einiger Beeren (Kanngiesser) 68.

Leicht krystallisierender Gerbstoff in Dionaea muscipula (Molisch) 374.

Gleichzeitige Ggw. von Harnstoff u. Urease in derselben Pflanze (Fosse) 848.

Enzyme, die synthet. u. hydrolyt. Oxynitrilase (Krieble) 21. — Invertase der Kartoffelblätter (Doby) 22. — Kakaoenzyme (Brill) 217. — Diastasepräparate u. deren prakt. Anwendung (Pollak) 374. — Zymase u. Carboxylase der Kartoffel u. Zuckerrübe (Bodnár) 891. — Rüben- u. Kartoffelthyrosinase (Gonnermann) 893. — Einwirkung gewisser Substanzen auf die Invertaseaktivität (Griffin etc.) 1034. — Ureasegehalt von ind. Samen (Annett) 1076. — Einw. von Essigsäure auf die synthetischen u. hydrolysierenden Eigenschaften der α-Glucosidase (Bourquelot etc.) 1076. — Einw. von NaOH auf die synthetisierenden u. hydrolysierenden Eigenschaften der α-Glucosidase (Bourquelot etc.) 1077. — Rk. von Giften auf Reduktase u. Verss. zur Isolierung des Enzyms (Harris etc.) 1153. — Aktivität von Urease u. Oxydase nach Einw. der Temp. von flüss. Luft (Hepburn etc.) 1153. — Einw. von antisept. Substanzen auf Ureasen (Jacoby) 1155. — Auxowrkg. der Aminosäuren auf Ureasen (Jacoby) 1155. — Ggw. von Urease in Sojabohnen (Groll) 1250. — Urease der Sojabohnen (de Graaff etc.) 1251. — siehe auch: Katalyse, S. VI, u. Tierische Enzyme, S. XXV, u. Analytische Chemie S. XLV.

Ggw. von Morphin im frischen Mohnsaft (Goris etc.) 892. — Paeoniaalkaloid (Holste) 1154.

Bitterstoffe des Hopfens (Wöllmer) 1077.

Chrysanthemum cinerariaefolium Trey. (Siedler) 68. — Wurzelrinde des Calotropis gigantea (Hill etc.) 109. — Pflanzenchemie (Keegan) 218. 1251. — Chem.

Zus. der Herbstblätter des Maulbeerbaumes (Maio) 567. — Chem. Zus. der Frucht der Anona Cherimolia Mill. (Cutolo) 567. — Ölsamen der Amoora Rohituka Wight et Arn. (Weitz etc.) 848. — Ipecastrauch von Goa (Lecoq) 892. — Konstituenten der Sumbulwurzel (Heyl etc.) 943. — Bromatologie der Früchte von Cicer arietinum L. (Zlatarow) 1154. — Biochem. Methode bei Unters. der Samen des Kirschlorbeers (Bridel) 1154. — Milchsaft von Tabernaemontana Sphaerocarpa (Ultée) 1251.

Pflanzenphysiologie.

Molekularstruktur u. das Leben (Pictet) 68. — Wasserstoffionenkonzentration u. natürliche Immunität der Pflanzen (Wagner) 374. — Bakterielles Welken der Tomate (Peglion) 1078.

Wrkg. von Natriumchlorid auf Invertase (Fales etc.) 567. — Hydrolyse von Glykogen durch diastat. Enzyme (Norris) 1034. — Oxydaserk. (Bunzell) 1154. —

Relative Oxydaseaktivität verschiedener Organe derselben Pflanze (Bunzell) 1154. — Adsorption von Ureasen u. ihre Wirksamkeit in ungelöster Form (Jacoby) 1155.

Bestandteile der Meiskeime (Winterstein etc.) 478. — Quellung u. Keimung von Pflanzensamen (Traube etc.) 713. — Einfluß tiefer Kältegrade auf die Keimfähigkeit des Rübensamens (Urban etc.) 1155.

Kohlenhydratumwandlung in den süßen Kartoffeln (Hasselbring etc.) 618. — Verdrängung der in den Blättern enthaltenen Stickstoff- und Mineralsubstst. durch Wasser (André) 1252.

Einw. einiger organ. Substanzen auf die Pflanzen (Ciamician etc.) 68.

Durch Cercospora beticola sacc. angegriff. Zuckerrüben (Saillard) 1156.

Respirationsverss. mit süßen Kartoffeln (Hasselbring etc.) 759.

Physiologie von Phoma betae (Schander etc.) 424. — Chem.-physiol. Mitteilungen: Ernährungsversuche (Bokorny) 1156.

Manganverbb. u. Wachstum (Masoni) 299. — Wanderung von Mineralbestandteilen von Samen u. Knollen gewisser Pflanzen während des Wachstums (Buckner) 849. — Einfluß des Kaliumions auf die Entwicklung der Zuckerrübenpflanze (Stoklasa) 849. — Bor, seine Absorption u. Verbreitung in Pflanzen u. seine Wrkg. auf das Wachstum (Cook) 944.

Direkte Assimilation des freien atmosphär. N in den Pflanzen (Mameli etc.) 1156. — Abhängigkeit der Resorption des Kaliumions von der Ggw. des Natriumions im Organismus der Zuckerrübe (Stoklasa) 1156.

Einfluß des Pyrrolkerns auf die Chlorophyllbildung (Pollacci) 165. 1078. — Einfluß der Auswahl auf die Alkaloidbildung in Belladonna (Sievers) 299. — Bldg. der Alkaloide in Papaver somniferum (van Itallie etc.) 424. — Chem. Veränderungen während des Reifens der wilden Gänsepflaume (Mc Hargue) 1035. — Wanderungen von Betain in Pflanzen (Staněk) 1157. — Weichharze im geschwefelten u. ungeschwefelten Hopfen bei kalter u. offener Lagerung (Russell) 1252.

Rolle der Glucoside in Pflanzen (Goris) 850. — Rolle der Glucoside bei den Pflanzen (Vintilesco) 851. — Rolle der Alkaloide in Pflanzen (Goris) 892.

Wrkg. von Elementarschwefel u. $CaSO_4$ auf das Pflanzenleben (Pitz) 514. — Antagonist. Wrkgg. von Salzen bei Pflanzen (Maschhaupt) 1079. — Giftwrkg. der Lithiumsalze auf Pflanzen (Frerking) 1252.

Beziehungen des Lebens zum Licht (Stellwaag) 254. — Farbensinn der Bienen (Schanz) 339.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Verteilung von Jod in Pflanzen u. tier. Geweben (Cameron) 300.

Unzerstörbarkeit von Harnsäure im menschlichen Organismus (Fine) 714. — Sogenannte acetonlösliche Phosphatide (Maclean) 1079. — Verteilung von Jodverbb. im Organismus in Beziehung zu ihrer Konstitution (Jacoby) 1157.

Adrenalinkonzentration im Säugetierblut (Trendelenburg etc.) 109. — Elektrometr. Best. der wahren Rk. des Blutes (de Corral) 254. — Unterss. über den Reststickstoff des Blutes (Bang) 255. — Einfluß der Wasserstoffionenkonz. auf die O_2-Dissoziationskurve des Hämoglobins (Rona etc.) 618. — Fibrin u. die Lehre von der Blutgerinnung (Hekma) 714. — Blutveränderungen nach Mesothoriumbestrahlungen (Schweitzer) 760. — Verhalten der Adstringenzien zu roten Blutkörperchen (Kobert) 987. — Fibrin u. Probleme der Biologie u. Kolloidchemie (Hekma) 987. 1158. — Wrkg. von Chloroform auf die Koagulationsfaktoren (Minot) 1079. — Reduzierte u. regulierte Wasserstoffzahl des Blutes (Hasselbalch) 1157. — Blutkoagulation in der Brusthöhle (Denny etc.) 1252.

Wrkg. des Blutserums nach intravenöser Einspritzung von Rohrzucker (Röhmann) 256. — Krystallisation von Serumalbumin vom Menschen (Oswald) 256. — Auftreten der Gerinnungsrk. im anaphylaktischen Shock u. bei Anaphylatoxinvergiftung (Hirschfeld etc.) 375. — Oberflächentension des Blutplasmas u. Blutserums u. Blutkoagulation (Cosmovici) 478. — Reduktion von Oxyhämocyanin im Serum von Limulus polyphemus (Alsberg) 714. — Gibt es ein antitryptisches Vermögen des Blutserums (Visco) 714. — Erklärung des Neisser- u. Wechsbergschen Phänomens mittels des „Phänomens der spezifischen Sprödigkeit (Sormani) 760. — Bldg. von Euglobulin aus Pseudoglobulin u. Beziehung dieser beiden Proteine im Serum (Chick) 1035. — Zerstörungsfähigkeit des Blutserums in verschiedenen Lebensaltern gegenüber Carcinomzellen (Kaminer) 1080. — Best. von Zuss. verschiedener Proteine von Rinder- u. Pferdeserum nach der van Slykemethode (Hartley) 1158. — Serumfermente u. -antifermente (Jobling etc.) 1159. — Zytotoxische u. zytolyt. Eigenschaften des Blutserums nach Injektion von Gehirnsubstanz (Přibram etc.) 1159. — Freier Amino-N der verschiedenen Proteine des Ochsen- u. Pferdeserums (Hartley) 1253.

Präcipitine u. Trichotoxine für Albumine u. Flimmerepithel von Anodonta anatina L. (Galli-Valerio) 300.

Säureagglutination (Gieszczykiewicz) 1160.

Unterss. über den Mechanismus der Amboceptor- u. Komplementwrkg. (Schlemmer) 1080. — Komplement u. Amboceptor (Leschly) 1160.

Chem. Natur des bakteriellen Haemolysins (Atkin) 798.

Enthält die Schilddrüse Epinephrin oder eine ähnliche Verb.? (Watanabe etc.) 761.

Die Galle u. ihre Bestandteile in der Therapie (Merck) 166. — Rk. der Galle (Okada) 619.

Ggw. von Pituitrin u. Adrenalin in fötalen Hypophysen u. Nebennieren (Mc Cord) 715.

Kohlenwasserstoffe in Fischleberölen (Mastbaum) 339; (Holde) 669. — Zus. des Öles bei verschiedenen Arten einer u. derselben Familie (Pigulewski) 892.

Lignocerinsäure aus Carnaubon (Rosenheim etc.) 1253.

Spezifität der Caseinogene (Dudley etc.) 1254.

Asche der Muskulatur der Venusmuschel in Beziehung zu ihren osmot. Eigenschaften (Meigs) 22. — Muskelchemie (Costantino) 375. 376. — Wrkg. des gestreiften Muskels auf Kaliumchloridlsg. (Meigs etc.) 1161.

Xanthophyll, das gelbe Pigment des gelben Eidotters etc. der Henne u. a. (Palmer) 300. — Schwarzer Farbstoff in der Haut eines austral. Negers (Young) 1081.

Forschungen über Harnbestandteile (Strickrodt) 799. — Gelber anormaler Farbstoff im Harn (Justin-Mueller) 893. 1035. — Reduzierte Ammoniakzahl des Harns bei Sauerstoffmangel (Hasselbalch) 1171.

Rkk. des Pankreas (Long etc.) 22. — Verdauungskraft u. Zus. von verschiedenen Pankreasfraktionen (Long etc.) 218.

Acetongehalt in der Milch (Engfeldt) 480. — Frauenmilch (Elsdon etc.) 1161.

Einfluß von Alkaloiden u. anderen narkotischen Giften auf Reduktase (Harris etc.) 22. — Verh. der Enzyme bei niedrigen Tempp. (Hepburn) 69. — Identität der oxydierenden Fermente (Woker) 69. — Rk. der Umgebung u. Filtration der Toxine (Aubel etc.) 166. — Ein Speichelenzym, welches aus dem Rettig Schwefelwasserstoff abspaltet (van Haeff) 166. — Total-N- u. α-Aminosäure-N-Gehalt von Pepsin verschiedener Stärke (Aldrich) 301. — Vork. der Arginase im tier. Organismus u. ihr Nachw. mittels der Formoltitration (Edlbacher) 340. — Pekelharingsches Pepsin (Ringer) 480. — Drehungsvermögen, Adsorption u. Zentrifugieren von Pepsinlösungen (Rakusin) 761. — Extraktionsmethode zur Abscheidung der mikrob., histolog. u. Hefenelemente der Flüss. u. Ausscheidungen des Organismus (Soulier) 893. — Optische u. andere Eigenschaften des Trypsins (Rakusin etc.) 1032. — Adsorption von wss. Pepsinlsgg. durch Tonerde (Rakusin etc.) 1033. — Aktivierung von Trysinogen (Vernon) 1081. — Inaktive Lipase u. die Natur ihres Koenzyms (Umeda) 1254. — Auxolipase des Serums (Tsuji) 1254. — — siehe auch: Katalyse, S. VI, sowie Pflanzliche Enzyme, S. XXIII.

Aplysingift (Flury) 110. — Gift u. Gegengift vom Vibrio septicus (Raphael etc.) 166. — Unterss. im Gebiete der Toxine u. Antitoxine (Ostromysslenski) 669. — Verss. zur Umwandlung von Eiweißkörpern in spezif. Antitoxine (Ostromysslenski etc.) 671. — Toxine u. Antitoxine: Über das Danyszphänomen (Ostromysslenski) 672. — Toxine der Spinnen u. besonders der Tegenairen (Lévy) 1162.

Einige Analysen über Guano (Pozzi-Escot) 525.

Galvanotaxie der Leukocyten (Mendelssohn) 1162.
Chem. Zus. des gesalzenen Seefischrogens (Weitzel) 1082.

Tierphysiologie.

Synthet. Fähigkeiten des Tierkörpers (Stepp) 1082.
Biolog. Bedeutung der ungesättigten Fettsäuren (Jobling etc.) 301. — Verss. zur enzymat. Synthese von Disacchariden (Löb) 425. — Wrkg. unlöslicher Fermente (Bayliss) 619. — Fermentanpassung (Koopman) 715. — Einfluß einiger capillaraktiver Substanzen auf die Wrkg. der Enzyme (Meyerhof) 715. — Proteolytische Fermente des Blutes (Sloan) 799. — Ist Autolyse eine autokatalyt. Erscheinung? (Morse) 1162. — Hemmung durch gewisse Sera auf die Koagulationskraft des Labs (Thaysen) 1255. — Proteolytische Aktivität des Milchsäurefermentes: Einfluß der Temp. (Gorini) 1255. — Proteolytische Aktivität des Milchsäurefermentes: Einw. des Nährbodens (Gorini) 1255.
Hypophysensubstanz u. Eiererzeugung des Haushuhns (Clark) 23. — Rolle der Elektrolyten bei der Diffusion von Säure in das Ei des Fundulus (Loeb) 340. — Einfluß von Elektrolyten auf die Kaliumdiffusion aus der u. in die Zelle (Loeb etc.) 340. — Veränderung des osmot. Druckes des Zellinhaltes mit dem osmot. Druck der umgebenden Lsg. (Loeb etc.) 341. — Zerstörung von Morphin u. Morphinderivv. bei der Entwicklung von Hühnerembryonen (Grüter) 425. — Calcium in Permeabilität u. Erregbarkeit (Loeb) 715.
N-Ausscheidung der Katze bei purinfreier- u. -reicher Diät (Hammett) 23. — Gebrauch von Mais, Kaffernkorn u. Erbsen im Hause (Langworthy etc.) 166. — Maismehl als Futtermittel (Langworthy etc.) 167. — Dextrinisiertes Malz in Kindernahrung (Le Boutillier) 167. — Ernährungsphysiologie landwirtschaftlicher Nutztiere, besonders des Rindes (Klein) 258. — Salz u. seine Beziehung zur Ernährung (Stiles) 301. — Serum Antitrypsin während des Verhungerns (Jobling etc.) 302. — Wesentliche Diätfaktoren beim Wachstum (Mc Collum etc.) 426. — Vitamine u. Ergänzungsnährstoffe (Boruttau) 426. — Entspricht die jetzige Broterzeugung den modernen biochem. Forschungen der menschlichen Ernährung? (Stoklasa) 427. — Biochem. Vergleich zwischen reifem Rindfleisch u. unreifem Kalbfleisch (Berg) (620). — Eiweißbedarf des Menschen (Hirschfeld) 673. — Erforderliche Salze zur Entwicklung von Insekten (Loeb) 715. — Wiederbeginn des Wachstums nach langer Unterbrechung desselben (Osborne etc.) 715. — Gibt es lebenswichtige, bisher unbekannte Nahrungsstoffe? (Abderhalden etc.) 761. — Unterss. über den Nährwert des Strohstoffs (von der Heide etc.) 763. — Nährhefe als Nahrungsmittel (Schrumpf) 763. — Verwendung von phlorrhizinisierten Hunden, um die Nutzbarkeit von Kohlenhydraten im Futter zu bestimmen (Sansum etc.) 799. — Verhältnis zwischen Vitamin u. Lipoiden (Cooper) 851. — Tagesration des Soldaten (Bornand) 851. — Nährhefe als Nahrungsmittel (Wintz) 893. — Nährwert wichtiger Gemüsearten u. deren Preiswert (Rubner) 1035. — Kükenfütterung mit Kornmischung von hohem u. niederem Lysingehalt (Buckner etc.) 1082. — Berliner Schulspeisung (Fendler etc.) 1163. — Nährwertgehalt von Mittagsmahlzeiten aus Berliner Volksküchen etc. 1914/15 (Fendler etc.) 1163. — Nährwert des Mehls von Getreide u. Mais u. des Eis bei weißen Ratten (Baglioni) 1255. — Lipoide als unentbehrliche Bestandteile der Nahrung (Stepp) 1256. — Maidismus von Meerschweinchen (Baglioni) 1256. — Veränderungen der Lebensbedingungen von Meerschweinchen, welche ausschließlich mit Mais etc. ernährt wurden (Baglioni) 1256.
Verhalten von strohmehlhaltigem Brot, Kriegsbrot etc. im menschlichen Körper (Neumann) 989.
Pharmakolog. Unterss. am Atemzentrum (Wieland) 110.
Einfluß des osmotischen Druckes auf das Volumen roter Blutkörperchen u. das Permeabilitätsproblem (Hamburger) 23. — Unterss. über Reststickstoff des Blutes (Bang) 255. 256. — Über Blutfett: Fettresorption u. Blutlipoide (Bloor) 302. — Wrkg. der Purinaufnahme auf den Harnsäuregehalt des Blutes (Denis) 302. — Säuren-Basengleichgewicht im Blut nach Parathyroidektomie (Wilson etc.) 341. — Hemmender Einfluß des Quarzlampenlichtes auf die Blutgerinnung (Hausmann etc.) 427. — Biologie der Phagocyten. Einfluß von H_2O_2 auf die Phagocytose (Hamburger) 717. — O- u. CO_2-Gehalt des Blutes während der Überwinterung beim Murmeltier (Rasmussen) 799. — Reizung der Hypophyse bei Hunden (Keeton etc.) 799. — Einfluß des Alterns auf den venösen Blut-

druck beim Menschen (Hooker) 1163. — Kreatinurie u. Veränderungen im Zuckergehalt des Blutes (Mac Adam) 1256.
Grünfärbung der Frauenmilch nach Genuß von Tierleber (Feer) 427. — Diurese u. Milchergiebigkeit (Steenbock) 620. — Osmot. Gleichgewicht zwischen Blut u. Milch (van der Laan) 945.
Das ausgeschiedene mittlere Harnmolekül (Desgrez) 852. — Ein Fall von Lävulose im Harn (Justin-Mueller) 852. — Einfluß der Hefe, speziell der Nährhefe auf die Harnsäureausscheidung (Salomon) 893. — Ausscheidung von Mg durch den Harn (Jacoby) 1163. — Ammoniak als physiolog. Neutralitätsregulator (Hasselbalch) 1172.
Gibt es Fettbildung in der durchströmten Niere? (Underhill etc.) 23. — Harnbldg. durch die durchströmte Niere: Wrkg. des Kaffeins (Richards etc.) 167. — Funktionsprüfung der Nieren mit körperfremden Substanzen (Treupel) 515. — Reizung des Nervus depressor auf die Nebennierensekretion (Richards etc.) 799. — Urolog. Diagnose über ungenügende Nierentätigkeit (Rodillon) 852. — Nebennierensekretion u. vasomotorische Funktion des Splanchnicus (Gley etc.) 1163. — Unters. der Permeabilität der Zellen verschiedener Nierenabschnitte mit Hilfe von Farbstoffen (Gerzowitsch) 1164.
Unterss. über die antisept. Wrkg. des Magensaftes (Gregersen) 568. — Gastro-Intestinalstudien: Direkter Beweis für die Wiederausströmung aus dem Duodenum u. Einw. auf die Chemie etc. des Magens (Spencer etc.) 1257.
Verbrennung in den Lungen u. Best. der Gase des Blutes (Henriques) 24. — Bldg. von Kohlenhydraten beim Durchleiten von Aminosäure durch die isolierte Leber (Lombroso etc.) 167. — Verhalten des überlebenden Uterus gegen Morphin u. Scopolamin (Barbour etc.) 168. — Beziehungen der Schilddrüse zum Blutkreislauf u. dessen Nervenapp. (Oswald) 218. — Fäulniswidrige Rolle der Galle (Roger) 376. — Reversibilität der Bldg. des Harnstoffs in der Leber (Jansen) 568. — Funktion der Leber bei Bldg. von Harnstoff aus Aminosalzen (Jansen) 568. — Physiologie der Drüsen. Zusammenwirken von Leber u. Milz (Asher etc.) 620. — Einw. von Phlorrhizin auf die Bldg. von Glykogen in der Leber (Epstein etc.) 800. — Wrkg. anorgan. Ionen auf die Erregbarkeit etc. der Muskeln u. Nerven (Boruttau) 800. — Wrkg. von wss. Extrakten von Organen auf die ungestreiften Muskelfasern (Fawcett etc.) 1082. — Wrkg. von Organextrakten auf die pankreatische Sekretion (Rogers etc.) 1083. — Einfluß des Ca-Mangels auf das autonome Nervensystem (Schafir) 1164. — Leberstickstoff u. Anaphylaxie (Barger etc.) 1064. — Wrkgg. von Organextrakten auf die Magensekretion (Rogers etc.) 1164. — Wechselwrkg. von inneren Sekreten u. Beziehung dieser Wrkg. zum Problem der Erregung u. Hemmung (Asher etc.) 1164. — Nervenleitung u. andere Rkk. bei Cassiopea (Mayer) 1165. — Einfluß der Digitalis etc. auf die Farbenempfindlichkeit des menschlichen Auges (Schulz) 1165. — Cholesterolgehalt von Geweben wachsender Ratten bei verschiedener Diät (Lander) 1257. — Wrkg. von Nicotin auf die Reflexrk. einiger Hautempfindungsorgane des Frosches (Howat) 1258. — Leberzirkulation in Beziehung zur Glykämie (Mc Guigan etc.) 1258. — Einfluß von Elektrolyten auf die elektr. Leitfähigkeit u. Polarisation der tier. Haut (Belouss) 1164. — Leberstickstoff u. Anaphylaxie (Barger etc.) 1164.
Einw. des Gebrauchs von Alkohol auf die Tagesleistung von Arbeitern 945. — Capillarchem. Vorgänge als Grundlage einer allgemeinen Erregungstheorie (Bethe) 1165. — Kohlensäurebindung etc. als Begleiterscheinungen eines Neutralisationsprozesses im arbeitenden u. überlebenden Muskel (Wacker) 1165.
Kontraktilität der Lungengefäße u. Beziehung zwischen Lungendurchblutung u. O_2-Resorption (Anderes etc.) 427.
Verdaulichkeit der Zellwände des Holzes (Haberlandt etc.) 219. — Chem. Unterss. zur Beurteilung des Strohmehls als Futter- u. Nahrungsmittel (Kerp etc.) 428. — Einwirkung von Blutkohle auf die Magenverdauung (Strauss) 515. — Verdaulichkeit der Pilze (Loewy etc. 621). — Relative Verdauung etc. von Speck u. hydriertem pflanzlichem Öl durch den menschlichen Körper (Smith etc.) 716. — Mechanismus des Wiedereintritts des Duodenalinhalts im Magen (Hicks etc.) 801. — Rk. der bitteren Tonica auf die Sekretion des Magensaftes (Moorhead) 801. — Pharmakolog. Verss. am überlebenden Darm (Meißner) 894. — Celluloseverdauung (Ellenberger etc.) 1083. — Verdauung von Proteinen des gekochten Fleisches beim Hunde (Zunz) 1259. — Verdauung u. Absorption von Protein u. Fett bei Tieren (Cruickshank) 1259.
Kohlenhydratstoffwechsel; Einfl. von Hydrazin auf den respiratorischen Quotienten u. auf die Wärmeerzeugung (Underhill

etc.) 24.— Beeinflussung des Stickstoffstoffwechsels durch subcutan verabreichtes linksdrehendes u. synthetisches Glycerophosphat (Montuschi) 24.— Die Aminosäuren u. die Seidebldg. in der Larve von Bombyx Mori (Pigorini) 168.— Hautausscheidung in dem trockenen Höhenklima (Durig etc.) 219. — Stoff- u. Energieverbrauch der Spulwürmer (Schulte etc.) 219. — Abhängigkeit des Stickstoff- u. Chlorgehaltes des Schweißes von der Diät (Berry) 220. — Verh. einiger Hydantoinderivv. im Stoffwechsel: Parabansäure (Lewis) 302. — Mechanismus der Bldg. u. biolog. Bedeutung des Kokons (Pigorini) 428. — Hochmolekulare, krystallisierte Spaltstücke der Hefenucleinsäure (Thannhauser etc.) 482. — Einw. der Hypophyse auf den Kohlenhydratstoffwechsel (Masi) 515. — Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffverbrauchs tier. Organismen (Kanitz) 716. — Weitere Studien über Stickstoffstoffwechsel (Abderhalden) 801. — Purinstoffwechsel der Ratten (Ackroyd) 1036. — Respirationsstoffwechsel bei Süßwasserfischen: über den Braunsalm (Gardner etc.) 1084. — Änderungen im Gewicht u. in der Zus. fastender Hummern (Morgulis) 1166. — Verss. mit dem Bürgischen Respirationsapp. (Kopciowski) 1166. — Einfluß einer exzessiven Wasseraufnahme auf den Proteinstoffwechsel (Orr) 1166.

Natur der Substanzen, welche das Wachstum junger Tiere fördern (Funk etc.) 716. — Wrkg. der Verfütterung von Hypophysen- u. Corpus luteum-Substanz auf die Eierzeugung u. Wachstum (Pearl) 1167. — Beschleunigung des Wachstums nach Verzögerung (Osborne etc.) 1167.

Glucosebldg. aus menschlichen Proteinen (Janney etc.) 303. — Bldg. des Gallenfarbstoffs aus der eisenhaltigen Komponente des Blutfarbstoffs (Küster) 341. — Ist das Kaliumion an der Eiweißsynthese in der Pflanzenzelle beteiligt? (Stoklasa) 621. — Cyclische Amine (Pélissier etc.) 852. — Bldg. von Hippursäure aus der Verb. Glykokoll u. Formaldehyd (Cicconardi) 1261.

Läuseplage (Hase) 220. — Bekämpfung der Kleiderläuse (Sikora) 221.— Hemmende Wrkg. von Giften auf Mikroorganismen (Wehmer) 516. — Ungeziefervertilgung (Rambousek) 673. — Zur Bekämpfung der Kleiderläuse in Kleidern (Friedmann) 673. — Wrkg. der Ringerlsg. auf die Blutkörperchen (Scott) 622. — Bedeutung der Elektrolyte für Quellungsprozesse (Lenk) 622.— Elektrolytkombinationen (Lenk) 623. — Giftigkeit des Blutserums von Luetikern für anaphylaktisierte Meerschweinchen (Misch) 763. — Verstärkung der Wrkg. eigentlicher Narkotica durch Cannabis indica (Gisel) 1167. — Wrkg. von Narkoticakombinationen bei Fröschen (Keguliches) 1167.

Aufnahme von Jod durch Hundeschilddrüsen in vivo (Marine) 24. — Absorption von KJ beim Durchströmen der Schilddrüse (Marine etc.) 673. — Wrkg. intern gereichten Jods auf die Hoden (Grumme) 852.

Wrkg. intravenöser Injektionen von Natriumphosphat (Greenwald) 70.— Giftigkeit von im Futter gereichten Natriumpyrophosphat (Symes etc.) 1167.

Antagonist. Wrkg. zwischen Schwefelwasserstoff u. den Schwermetallsalzen (Meneguzzi) 25. — Wrkg. von Mg auf Körpertemp. (Schütz) 429. — Resistenz von Frischwasserfischen gegen Veränderungen der osmot. u. chem. Bedingungen (Garrey) 1168.— Ionantagonismus bei sensorischer Reizung (Crozier) 1168.

Chlornatrium u. Chlorcalcium als Antihydrotica (Peperhowe) 260. — Oligodynam. Wrkg. des Cu (Spiro) 260. — Natronkalk als Gasschutzmittel (Vitali) 1084. — Wrkg. von Bariumchlorid auf das Gefäßsystem. Antagonistische Wrkg. von Nicotin u. Curare (Cathcart etc.) 623.

Wrkgg. der seltenen Erden (Böhm) 221.— Röntgenunterss. bei chron. Bleivergiftung der Katze (Wassermann) 852. — Verteilung u. Schicksal des kolloiden Silbers im Säugetierkörper (Voigt) 894.

Hämolyt. Wrkg. des Glycerins in vivo u. vitro (Simon) 25. — Wrkg. der Allylverbb. (Piazza) 1168.

Über α-Kupfergynocardat u. dessen therapeut. Bedeutung bei Tuberkulose u. Lepra (Ostromysslenski) 696. — Einw. von Schwermetallen auf den isolierten Darm (Salant etc.) 1168.

Reaktionslos verlaufende intravenöse Milchzuckerinjektionen (Wechselmann) 568.

Verzögernder Einfluß von CO_2 auf die Atmung (Ridd) 429. — Einfluß von Cyankalium auf die Phagocytose (Hamburger) 717.

Wrkg. von Phenyläthylamin auf das Herz (Barbour etc.) 169.— Kombinationswrkg. von Luminalnatrium u. Scopolamin (Bermann) 1169.

Einfluß von Salicylaten auf Ausscheidung von Harnsäure etc. aus dem Blute (Denis) 111. — Einfluß einiger in der Behandlung der Gicht (u. Arthritis) an-

gewendeter Arzneimittel auf die Ausscheidung von Harnsäure usw. aus dem Blute (Denis) 624.
Unters. eines neuen Heilmittels u. seiner Wrkg. auf Lungentuberkulose (Waters) 169. — Crotonharz (Boehm) 111. 803. — Physiologie u. Toxikologie des Eosins (Rost) 578.
Verhältnismäßige Wrkg. von Stereoisomeren des Hydroxyhydrindamins (Ikeda) 70. — Naphthalinentlausung u. ihre Methode (Lenz) 70. — Wrkg. des Santonins u. seiner Derivv. auf die Wurmmuskulatur u. Wrkg. des Oleum Chenopodii (Trendelenburg) 112. — Erforderliche Zeit zur Reduktion von Oxyhämoglobin im lebenden Organismus (Harris etc.) 716. — Einw. von Porphyrin auf Paramaecien (Fischer etc.) 1260.
Entstehung der automat. Herztätigkeit (Maestrini) 516.
Einfluß gewisser Arzneistoffe auf Atmung u. Gasstoffwechsel des Menschen (Higgins etc.) 70. — Wrkg. von Veratrum viride u. gegenseitige Beziehung der Medullarzentren (Cramer) 70. — Wrkg. von Chelidonin auf den glatten Muskel (Hanzlick) 71. — Wrkg. von Veratrum viride u. Cevadin (Pilcher etc.) 71. — Vasomotor. Rk. auf Nicotin (Hoskins etc.) 72. — Wrkg. von Opiumalkaloiden auf die Atmung (Macht) 72. — Ursache der Steigerung der Adrenalinwrkg. auf den Kaninchenblutdruck durch Hypophysenextrakt (Börner) 113. — Morphin u. Scopolaminwrkg. auf den intakten Uterus (Barbour) 168. — Ursprung der Veratrinkurve (Deelman) 169. — Ähnlichkeit u. Synenergismus der Morphin- u. Strychninwrkg. (Mc Guigan etc.) 170. — Papaverin (Merck) 170. — Synergismus von Morphin u. Scopolaminen (Smith) 170. — Wrkg. von Kaffein auf die Blutströmung bei normalen Menschen (Means etc.) 171. — Wrkg. von Cocain (Kuroda) 171. — Wrkg. von Kaffein u. Epinephrin auf den Vagusnerven (Barbour etc.) 171. — Zur Kenntnis des Mechanismus der Aconitinwrkg. auf die cardiovaskulären u. respirator. Systeme (Chistoni) 516. — Hydrartinin des Handels (Filippi) 516. — Wrkg. der Digitalis allein u. in Kombination mit Adrenalin u. Schilddrüse auf das Herz von Rana esculenta (Schapiro) 624. — Vagusreizung des adrenalisierten Herzens (Kuroda etc.) 624. — Zentrale Digitaliswrkg. bei Prüfung am Herzhemmungszentrum (Greene etc.) 624. — Pharmakolog. Wrkg. von Äthylhydrocuprein u. Chinin (Smith etc.) 764. — Durch Cocain u. Anode an dem Herzsinus der Weinbergschnecke hervorgerufene Wrkgg. (Maestrini) 764. — Analgesie, hervorgebracht durch Opiumalkaloide, einzeln u. in Kombination miteinander beim normalen Menschen (Macht etc.) 764. — Chinin u. Atophan bei Entzündung des Froschmesenteriums (Ikeda) 803. — Beziehungen zwischen der Giftigkeit eines Medikaments u. seine physikal.-chem. Eigenschaften (Dorléans) 895. — Pharmakolog. Unters. über Normorphinderivv. (Heimann) 1169. — Wirkungsweise des Cymarins nebst klin. Beobachtungen (Gaisböck) 1169. — N-Allylnorkodein, ein Antagonist des Morphins (Pohl) 1169. — Wrkg. des Adrenalins auf die Schweißsekretion (Dieden) 1169. — Wrkgg. von Pantopan u. morphinfreiem Pantopon in Kombination mit Urethan (Bojarski) 1169.
Sind aus Zein u. Gliadin bereitete Proteosen physiolog. aktiv? (Underhill etc.) 26. — Physiolog. Wrkg. von Proteinen usw. u. Racemisierung (Underhill etc.) 26. — Physiolog. Wrkg. von Vaughans „rohem löslichen" Gift (Underhill etc.) 26. — Kyrine (Freund) 221. — Kachexie nach parenteraler Einverleibung von arteigenem Organeiweiß (Dold) 765. — Einw. von Chenopodiumöl auf die Intestinalkontraktibilität (Salant etc.) 803. — Diuret. Prinzip der Cannabis indica (Tobler) 1170. — Wirkungsstärke der Digitalis ambigua Murr. (Wasicky) 1260.
Antitoxische Wrkg. von Klapperschlangenserum auf Klapperschlangengift u. a. (Welker etc.) 72. — Vasokonstriktive Wrkg. von Serum auf die Coronargefäße des Säugetierherzens (Yanagawa) 804. — Wirkung verschiedener Hypophysenextrakte auf die isolierte Darmschlinge (Shamow) 1170. — Wrkg. von Schilddrüse u. Thymus auf Froschlarven (Kahn) 1170. — Das wirksame Prinzip des retroperitonealen chromophilen Gewebes hat dieselbe physiolog. Wrkg. wie das der Suprarenaldrüsen (Fulk etc.) 1170. — Wrkg. der von bestimmten Organen u. Zellarten in verschiedenen Zuständen hervorgebrachten Stoffe (Abderhalden) 1084.
Wrkg. von Arzneistoffen auf isolierte Gallenblase (Lieb etc.) 72. — Ort der Erbrechen erregenden Wrkg. gewisser Drogen (Eggleston etc.) 73. — Giftigkeit gewisser Hirudinpräparate (Marshall jr.) 73. — Reinigung u. physiolog. Wrkg. der Tierkohle (Barladeau) 221.
Strahlenwrkg. auf Kolloide (Löb) 26. —

Mechanismus der Anpassung von Homothermen an erhöhten Tempp. (Montuori etc.) 376. — Einfluß der Temp. u. Gifte auf Enzymwrkg., Gärung u. Wachstum (Rahn) 569. — Baktericide Wrkg. der ultravioletten Strahlen (de Voogt) 625. — Anpassung an niedrige Tempp. u. Tod durch Erfrieren (Montuori etc.) 626. — Anpassungsvermögen von Amphibien an die sie umgebende Flüss. durch Veränderung des osmotischen Drucks ihrer Körperflüssigkeit: Einfluß der Lymphdrüsen (Brunacci) 1170. — Spektralfarbe u. Reizwirkung auf niedere Organismen (Mast) 1170. — Chem. Schutzmittel gegen Kälte (Montuori etc.) 1171. — Physiologie des Höhenklimas (Hasselbalch etc.) 1171. — Wrkg. von ultravioletter Strahlung auf lebende Zellen, besonders auf diejenigen des Auges (Burge) 1171. — Verbreitung von Mesothoriumenergie im Körper von therapeut. Bestrahlten (Schweitzer) 1173.

Auftreten von Antikörpern im Blut von Menschen u. Pferden bei der Antiwutgiftbehandlung (Fermi) 26. — Immunisierendes u. lyssicides Vermögen normaler Seren. Mechanismus der Antiwutgiftimmunisierung (Fermi) 27. — Beziehungen der tödlichen Dosis zur Oberfläche (Kisskalt) 27. — Messung der Giftigkeit (Osterhout) 303. — Leukocytose bei Vergiftung durch CO_2 u. a. (Ciovini) 376.

Verhalten von Gluconsäure im Organismus (Paderi) 27. — Chininausscheidung durch die Milchwege der Frau (Marza) 221. — Na-Nucleinat im menschlichen Körper (Givens etc.) 303. — Schicksal proteinogener Amine im Tierkörper (Guggenheim etc.) 482. — Ausscheidung von Hexamethylentetramin (Falk etc.) 765. — Kreislaufwrkg. einiger Chinaalkaloide u. ihr Verhalten im Organismus (Biberfeld) 853. — Ausscheidung des Salvarsans nach intravenöser Injektion konzentrierter Lsgg. (Stern) 989. — Wrkg. der Physostigmin- u. Pilocarpinkombination auf den überlebenden Darm (Moldowskaja) 1173. — Das Schicksal intravenös injizierten Milchzuckers beim Tier (Schwarz etc.) 1173. — Ausscheidung des Salvarsans nach intravenöser Injektion konz. Lsgg. (Lewitt) 1173. — Ausscheidung von Antigen (Porter) 1173. — Veränderung der Aminosäuren im Organismus: Einw. des Lebergewebes auf Aminosäuren, welche mit dem Blute kreisen (Lombroso etc.) 1260. — Einw. des Lebergewebes auf Aminosäuren, welche mit Ringerlösung kreisen (Lombroso etc.) 1260. — Aminosäurestoffwechsel im Organismus (Lombroso) 1260. — Wert der Formaldehydaminosäureverbb. für den Stickstoffersatz der Tiere (Azzi) 1260.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Einfluß anorgan. Salze auf das Wachstum der Actinomyceten (Münter) 377. — Forschungen auf bakteriolog.-serolog. Gebiet (Piorkowski) 853. — Überführung von Bakterienpräparaten in dauernd haltbare Trockenpräparate (Farbwerke) 866*.

Choleraelektivnährboden (Köhlisch) 28. — Methode zum Fällen von Cellulose für Celluloseagar (Scales) 222. — Kongorotnährböden (Acél) 222. — Prakt. Nährböden zur Diagnose von Cholera, Typhus u. Dysenterie (Sobel) 303. — Unterss. mit festen Choleraelektivnährböden. Ergänzung zur Aronsonschen Methode (Stern) 304. — Nährböden zum Gebrauch bei dem Plattenverfahren zur Zählung von Bodenbakterien (Conn) 429. — Herst. des Blutnährbodens (Lichtenstein) 570. — Keimzählung mittels flüss. Nährböden mit Berücksichtigung der Colititerverfahren (Krombholz) 570. — Hefenwasserpeptonagar als Ersatz für Fleischwasserpeptonagar (Guggenheimer) 570. — Bedeutung optimaler Nährböden zur Nachkultur bei Prüfung von Desinfektionsverfahren (Süpfle etc.) 674. — Herst. eines sofort brauchbaren Dieudonnéagar, ohne die Zus. des Substrates zu verändern (Hall) 674. — Lentzsches Blutalkalitrockenpulver zur Bereitung von Choleranährböden in Feldlaboratorien (Fürst) 674. — Selennährböden für die elektive Züchtung von Typhusbacillen (Guth) 1085. — Elektive Choleranährböden (Seiffert etc.) 1085. — Zählung von Bodenprotozoen u. ein Vergleich von Nährboden für die Entw. (Kopeloff etc.) 1173. — Sparsamer Blutserumnährboden für die Diphtheriediagnose (Langer) 1174.

Alkoh. Gärung (Abelin) 1085. — Methangärung von Äthylalkohol (Omeliansky) 1174.

Veränderungen des physiolog. Zustandes von Betriebshefen (Fürnrohr) 222. — Fett in der Hefe (Bokorny) 377. — Carboxylase (Bau) 430. — Verhalten des einfachsten Zuckers zu Hefe (Neuberg etc.) 430. — Volutin in der Hefezelle (Henneberg) 675. — Lebedews Hefemacerationssaft (Beijerinck etc.) 765. — Adsorptionsfähigkeit der lebenden Hefe (Rohland etc.) 765. — Züchtung fetthaltiger Mikroben, ein Gegenwarts- u. Zukunftsproblem (Lindner) 853. — Hefencarboxylase u. ihre Haltbarkeit in Trokkenhefen im Vergleich zu anderen Hefenenzymen (Bau) 945. — Verss. über Glycerinernährung der Hefe (Bokorny) 1174. — Organ. Bodenmaterie als Kulturmedium für Azotobakter (Mockeridge) 1261. — Empfindlichkeit einiger Bierhefenenzyme (Bokorny) 1261.

Neue Bakterien (Zettnow) 378. — Penicillium Schneggii u. a. (Boas) 431. — Fermentationsvermögen der Meerwasserbakterien (Coupin) 570. — Wachstumsfaktoren u. Pyknidienbldg. des Plenodomus fuscomaculans (Coons) 571. — Wrkg. von niedriger Temp. auf gewisse Pilze u. Bakterien (Bartram) 571. — Mechanismus der Bakterienagglutination durch spezifische Sera (Tulloch) 854. — Antiseptica gegen Mikroorganismen (Condelli) 946. — Differenzierung von Bakterienkulturen mit H_2O_2 (Bujwid) 946. — Wrkg. von ultravioletten Strahlen auf Bakterien (Galeotti) 1175.

Tuberkelbacillen u. Arsen (Charpentier) 28. — Mobilisierung der Tuberkelbacillen durch Tuberkulin (Möllers etc.) 1085.

Mitagglutination der Gärtnerbacillen, ein Hilfsmittel zur Typhusdiagnose (Seiffert) 304. — Unterss. an experimentell serumfest gemachten Typhusbacillen (Feiler) 766. — Typhusbacillen u. Kleiderläuse (Müller etc.) 1086.

Zur bakteriolog. Kenntnis der Wasser. Die coliformen Bacillen (Mandoul etc.) 28. — Säurefeste Trompetenbacillen (Schmitz) 29. — Widerstandsfähigkeit gewisser von Insekten stammender Rassen des B. subtilis gegenüber chem. Mitteln (Portier) 223. — N-Best. u. Azotobacterformen in Böden fremder Länder (Lipman etc.) 260. — Einw. des ultravioletten Lichtes auf Leuchtbakterien (Gerretsen) 261. — Einw. von Ozon auf Mikroorganismen in Einrichtung u. Leistung des benutzten Ozonisierungsapp. u. Einw. von Ozon auf Bact. coli commune (Heise) 378. — Einteilung u. Benennung der Milchsäurebakterien (Löhnis) 676. — Essigsäurebakterienflora von Lagerbieren des Wiener Handels (Janke) 767. — Nachw. der Violaceusbakterien (Beijerinck) 768. — Putride, durch einen unbekannten Anaerobier verursachte Mundinfektion (Markoff) 947. — Eine Gruppe typhusähnlicher, farbstoffbildender Bakterien (von Hövell) 1086. — Harnstoffspaltung durch Bakterien (Jacoby) 1176. — Einw. von Serum auf die bakterielle Harnstoffspaltung u. Problem der Virulenzsteigerung der Bakterien im Tierkörper (Jacoby) 1176.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.*)

Jean Baptiste Alphonse Chevallier u. seine gewerbehygienischen Leistungen (Bauer) 517.

Entw. von CO_2 für Bäder (Fendler) 87*. — Hygiene der Kalkstickstoffindustrie (Koelsch) 517.

Gesundheitszustand u. Trinkwasserversorgung von Leopoldshall u. Hohenerxleben durch das Herzogl. Anhaltinische Wasserwerk (Precht) 262. — Chem. Sterilisationsverfahren für Trinkwasser (Riemer etc.) 572. — Sterilisation von Wasser durch CO_2 unter Druck (Colin) 675.

Gasverunreinigungen der Luft von Eisenbahntunnels (Seidell etc.) 29. — Gas u. Hygiene (Nußbaum) 262.

Unterss. über desinfizierende Kraft der desinfizierenden Stoffe im Verhältnis zu ihrer Konzentration (Gregersen) 223. — Konservierungsmittel aus Teer oder Carbolineum etc. (Reppin) 239*. — Einw. von Desinfektionsmitteln auf Pech (Heuß) 572. — Händedesinfektion (Ströbel) 895. — Prüfung des „Kremulsion R" genannten Desinfektionsmittels (Kutscher) 1086. — Vakuum-Formaldehyddampfdesinfektion (Spaet) 1086. — Desinfizierende u. desodorisierende Flüss. (François) 1087. — Alkalihypochlorite als Desinfektionsmittel (Breteau) 1176. — Phenolkoeffizient von Desinfektionsmitteln (Kilmer etc.) 1263.

Sterilisieren, Reinigen u. Verbessern der Medizinal- u. Laboratoriumgläser (Bar-

*) Verff. der Nahrungsmittelanalyse siehe auch S. XLIV u. ff.

ladean) 223. — Wassersterilisation des Wassers mit ultraviolettem Licht (Vitali) 989. — Wassersterilisation im Felde (Rolland) 1087; (Pénau) 1087.
Vergiftungen durch Celluloidlacke in der Flugzeugindustrie (Koelsch) 223. — Fleischvergiftungsepidemie durch Bacillen der Gärtnergruppe (Ickert) 224. — Bieten verzinkte Stahlblechkessel u. Gefäße aus Zink Vergiftungsgefahr? (Lendrich) 224. — Giftigkeit von wägbaren Mengen von Zinnverbindungen in Nahrungsmitteln (Carles) 517. — Außergewöhnliche Bleivergiftungen in Tirol (Kutschera) 517. — Vergiftung mit Acetylengas (Nicol) 517. — Gefahr der Vergiftung durch ganze oder zersplitterte, im Körper lagernde Geschosse (Lewin) 675. — Anilinölvergiftung (v. Torday) 804. — Baumwollsaatvergiftung u. Beriberi von Schweinen (Rommel etc.) 895. — Vergiftung durch Entoloma lividum (Sartory) 895. — Massenvergiftung durch Einatmen salpetrigsaurer Dämpfe (Zadek) 990. — Vergiftung durch die Beeren von Taxus baccata (Roberto etc.) 1088.
Lebensmittelkontrolle im Kriegsjahre 1914 bis 1915 (Mansfeld) 517.
Liebesgaben im Handel mit Nahrungs- u. Genußmitteln (Rühle) 171. — Zus. einiger aus Bulgarien stammender Lebensmittel (Wessow etc.) 304. — Kuchenkontrolle im Kriege (Jonscher) 1177.
Koagulationsprozeß in der sardin. Milch (Fidanza) 29. — Einfluß organ. Säuren auf die Labgerinnung der Milch (Schreyer) 172. — Gesalzene Handelsmilch (Reiß) 172. — Herst. von zuckerfreier Milch (Müller etc.) 200*. — Hygien. Milch (Pritzker) 224. — Pasteurisierung der Milch (Kühl) 224. — Haltbare Milchsuppenpulver (Töllner) 240*. — Ersatz für Kuh- oder Muttermilch aus der Sojabohne (Gössel) 398*. — Ursachen verminderter Nährkraft erhitzter Milch (Mc Collum etc.) 426. — Pasteurisierung von Milch in Flaschen etc. (Ayers etc.) 431. — Beständigkeit von Wasserstoffsuperoxyd in Milch (Hinks) 432. — Beseitigung fremder Gerüche aus Milch (Müller) 648*. — Beeinflussung des Aufrahmungsvermögens durch eine vorausgegangene Erwärmung der Milch (Burri) 675. — Milchsäurebakterien in der Milchwirtschaft (Paraschtschuk) 676. — Verhalten der Milchsäurebakterien bei der Dauererhitzung der Milch auf 60 bis 63° (Weigmann etc.) 717. — Bereitung von proteinfreier Milch (Mitchell etc.) 717. — Kunstmilch (Rigler) 817*. — Gegenwärtiger Stand des Pasteurisierens von Milch (Ayers) 896. — Milchsäuregärung reiner u. gewässerter Milch (Reiß) 896. — Zus. u. Geldwert von Milchdauerwaren (Benz) 990. — Fermentierte Milch (Rogers) 990. — Pasteurisierte u. biorisierte Milch (Burri etc.) 1177. — Rk. u. Ca-Gehalt der Milch als Faktoren beim Koagulationsprozeß (Milroy) 1263.
Herst. von Margarine (Erslev) 240. — Bereitung von Dauerbutter (Weigmann) 304. — Beständigkeit der das Wachstum fördernden Substanz im Butterfett (Osborne etc.) 804.
Zus. u. Unters. von Speiseölen u. -fetten (Bolton etc.) 432. — Einheim. Ölfrüchte (Kroeber) 483.
Preis u. Nährwert billiger Königsberger Käsearten (Friedmann etc.) 30. — Rationelle Herst. von Käse (Gorini) 172. — Unterss. von schwed. Emmentaler Käse u. großlöchrigem schwed. Güterkäse (Rosengren etc.) 1177.
Haltbarmachung von gekochten Eiern (Bückig) 239*. — Eiersatzmittel (Gerber) 896. — Bakterien- u. Katalasegehalt von Hühnereiern (Rullmann) 1178. — Eierersatzmittel (Berg) 1264.
Pasteurisieren von Bier (Weymar) 1048*.
Moste 1914 aus Weingaugebieten der Nahe, etc. (Stern) 172. — Einfluß teilweiser Entsäuerung u. Temp. auf den Säureabbau des Weines (Müller-Thurgau etc.) 378. — Aldehydbldg. im Wein während u. nach der Gärung (Müller-Thurgau etc.) 380. — Verhinderung der alkoh. Gärung in Obst- u. Traubensäften durch schweflige Säure (Müller-Thurgau etc.) 381. — Entsäuerung des Weines mit kohlensaurem Kalk. Zur Kenntnis der Weinsäure u. ihrer Salze (Paul) 433. — „1753er Markgräfler". Unters. eines alten Flaschenweins (Baragiola etc.) 483. — Unters. von 1915er Mosten der Pfalz (Krug etc.) 572. — 1915er Moste aus dem Nahegebiet u. seiner Umgebung (Aschoff etc.) 896.
Vork. von Schwefelsäure, schwefliger Säure etc. in Kognakerzeugnissen des Handels u. deren prakt. Beseitigung (Jonscher etc.) 990.
Bakteriolog. Unterss. über brausende Getränke (Gaucher etc.) 896. — Phosphorsäure zur Herst. von Brauselimonaden etc. (Heffter etc.) 991.
Unterscheidung des Holzessigs von dem zu Genußzwecken geeigneten Essig (Gschweder) 484.
Wesen u. Zweck der Fleischbeschau (Gschwender) 30. — Salpeterzusatz zu Wurstwaren (Boes) 224. — Wrkgg. der

Abkühlung auf die Larven von Trichinella spiralis (Ransom) 805. — Über die an Bouillonwürfel zu stellenden Anforderungen (Beythien) 897. — Zus. u. Nährwert von Hammel- u. Lammfleisch (Wright) 1178.
Neues Konservierungsmittel (Lüning) 484.
Toxine des schimmligen Brotes (Vintilesco) 224. — Änderung der mikroskop. Struktur des Brotes beim Altbackenwerden (Verschaffelt etc.) 262. — Altbackenwerden der Brotkrume vom physiolog.-chem. Standpunkt (Katz) 262. 263. — Unters. verschiedener Weizenarten, verglichen mit der Gebäckgröße (Rammstedt) 304. — Müllereierzeugnisse u. Backwaren (Beythien) 382. — Nährwert des Vollkornbrotes (Röhmann) 573. — N-Brot, ein Kraftbrot (Roßmann) 718; (Berg) 1178. — Hat das Licht Einfluß auf das Altbackenwerden des Brotes? (Katz) 991. — Eigenschaft der Aldehyde, das Altbackenwerden des Brotes zu hemmen (Katz) 1088.
Sojabohnenkaffee (Buer) 447*. 817*. — Sparsames Verfahren der Kaffeebereitung (Dennstedt) 1178.
Sandgehalt des holländ. Kakaos (Boes) 73.
Mattetee als Kaffee- u. Teersatz (Rammstedt) 305. — Stengelgehalt im Javatee u. Prüfung von Tee (Deuss) 573.
Wasserlösl. Stickstoff von Nahrungsstoffen (Hart etc.) 30. — Identität extrahierter Proteine aus Weizenmehl durch verschiedene Lösungsmittel (Bailey etc.) 305. — Ernährungsverss. mit Finalmehl (von Czadek) 382. — Natur der diätetischen Unzulänglichkeit des Reises (Mc Collum etc.) 426. — Berliner Kuchengebäck (Fendler etc.) 573. — Chlorcalcium enthaltende Mehle verschiedener Art (Schlüter) 643*. — Schwankungen des Klebers (Marchadier etc.) 676. — Herst. von Backwaren (Diamalt-Akt.-Ges.) 813*. — Bräunung von Vollkornmehl (Neppi) 1088. — Best. des Wertes u. der Backfähigkeit von Weizenmehl (Bailey) 1178. — Ausmahlungsgrad des Roggenmehles (Gerum) 1179.
Acetaldehydbldg. in Obstfrüchten (Müller-Thurgau etc.) 380. — Zus. von gefrorenen Orangen u. Citronen (Young) 484.
Tabakchemie (Kissling) 676. — Zur Physiologie u. Hygiene des Tabakgenusses, einschließlich der Tabakfabrikation (Freund) 1264.
Grünwerden von Austern u. ihr Gehalt an Schwermetallen (Liebert) 484. — Bakteriolog. Unters. von Speiseeis (Ayers etc.) 517. — Zus. u. Beurteilung von Bouillonwürfeln (Kappeller etc.) 573. — Frucht der Roßkastanie u. ihre Verwendung zur menschlichen u. tier. Nahrung (Serger) 991.
Einige Phasen der Gewinnung von Nebenprodd. aus der californischen Citrusindustrie (Will) 1179.
Verfälschung von gebranntem Kaffee (Issoglio) 991. — Poliöl als Verfälschungsmittel für Ghee (Barnes etc.) 1179.
Tätigkeit des städt. Untersuchungsamtes für hygienische u. gewerbliche Zwecke zu Berlin (Fendler) 74. — Jahresbericht der chem. Lehranstalt für Obst- u. Gartenbau zu Proskau (Otto) 264. — Kakao im Kriege u. a. (Kühl) 805. — Unters. von Erzeugnissen des Nahrungsmittelgewerbes (Fendler etc.) 897.

VIII. Medizinische Chemie.

Abderhaldensches Dialysierverfahren u. seine Verwertbarkeit am Krankenbett (Ewald) 31. — Symptom des Leberabbaues als Teilerscheinung des melanchol. Symptomenkomplexes (de Crinis) 31. — Hyperleukocytose infolge Änderungen der Blutgase, der Hypophyse, Schilddrüse u. Milz (Ciovini) 31. — Verss. mit dem Liquor van Swieten (Bilancioni) 31. — Verhalten verschiedener Blutsera gegenüber verschiedenen Organsubstraten (Abderhalden) 32. — Feststellung der Trächtigkeit bei Kühen u. Stuten mittels des Dialysierverfahrens u. Verwendung der Ninhydrinrk. u. der Mikrostickstoffbest. im Dialysat (Wecke) 33. — Immunisierung gegen Trypanosomeninfektion (Hintze) 34. — Einfluß des Alkoholgenusses auf Baktericidie, Phagocytose u. Resistenz der Erythrocyten beim Menschen (Reich) 74. — Günstige Bedingungen für rasche Vernarbung der Wunden (Tissot) 75. — Neosalvarsanbehandlung bei Fällen von Malaria tertiana (Vandenhoff) 75. — Verwendung des Talks in der Dermatologie (Rohland) 75. — Dosierung des Optochins u. seine Anwendung bei Pneumonie u. Pneumokokkeninfektionen (Leschke) 113. — Unspezifische Therapie von Infektionskrankheiten (Weichardt) 113. — Spezif. Pneumoniebehandlung

mit Optochin (Hess) 113. — Vork. einer positiven Wassermannschen Rk. beim Pemphigus (Nathan) 114. — Agglutination bei Ruhr u. ruhrartigen Erkrankungen (Dünner) 114. — Möglichkeit der Erzeugung von Nephritis durch Einführung von Substanzen in den Kreislauf, die nur eine mechanische Wrkg. auszuüben vermögen (Montuschi) 225. — Immunisierung mit durch Formaldehyd verändertem Tetanustoxin (von Eisler) 225. — Hämolysinrk der Cerebrospinalflüssigkeit bei Meningitis (Salus) 225. — Verh. des Harnstickstoffs bei durch $HgCl_2$ hervorgerufener akuter Nephritis u. a. (Montuschi) 225. — Antitoxingehalt im Serum Tetanuskranker (Wintz) 226.— Intravenöse Kochsalzinfusionen bei Typhus abdominalis (Engländer) 226. — Vaccineurin u. Trigeminusneuralgie (Syring) 226. — Unterss. über Reststickstoff des Blutes (Bang) 256. — Serodiagnostik des Fleckfiebers (Papamarku) 264. — Pneumoniebehandlung mit u. ohne Optochin (Silbergleit) 264. — Kalksalze gegen Erfrierung (Bamberger) 265. — Kohlensäureschnee als Sensibilisator in der Radiumtherapie (Sommer) 265. — Mesothoriumbehandlung bei Uteruscarcinomen (Baisch) 265. — Beziehung des Diabetes insipidus zur Hypophyse u. seine Behandlung mit Hypophysenextrakt (Hoppe etc.) 265. 283. — Tetanusimmunität des Menschen (Löwy) 305. — Physiolog. Grundlagen der Blutstillung u. ein neues Blutstillungsmittel (Hirschfeld etc.) 306. — Immunkörperbldg. bei Impfungen mit verschiedenen Typhusimpfstoffen (Gröbl etc.) 306. — Wrkg. des Hypophysenextrakts bei Thyreosen (Pal) 306. — Optochin (von Dziembowski) 306. — Exkretion von Säuren u. NH_3 nach Parathyroidektomie (Wilson etc.) 341. — Optochin in der Augenheilkunde (Levinsohn) 382. — Wert der Intracutantuberkulinrk. bei Meerschweinchentuberkulose (Selter) 382. — Optochin bei Pneumonie (Manliu) 382. — Behandlungsmethode des Keuchhustens (Kraus) 383. — Experimentelle Therapie maligner Neoplasmen: Aktive u. passive Immunisierung u. Therapie mit Krebssaft (Fränkel etc.) 383. — Salvarsannatrium u. Salvarsantherapie (Brandweiner) 434. — Behandlung von Syphilis mit einer organ. Arsensilberbromidantimonylverb. (Renault etc.) 434. — Farbstoffe u. biolog. Forschung (Bauer) 434. Beziehung der urämischen Azotämie zur Indicanämie u. Indicanurie (Rosenberg) 434. — Antitoxinbehandlung des Tetanus (Hamburger) 435. — Impfung gegen Milzbrand (Eichhorn) 518. — Mindestzahl von Bacillen, die beim Meerschweinchen noch Tuberkulose hervorruft (Thöni etc.). — Einw. artfremder Sera auf Neoplasmen (Fränkel etc.) 519. — Praxis u. Theorie der Vaccinetherapie (Zupnik etc.) 519. — Indicanämie u. Hyperindicanämie bei Nierenkranken u. Nierengesunden (Rosenberg) 574. — Antiphenolserum (Wiszniewska) 574. — Hautdesinfektion u. Wundbehandlung mit Joddämpfen nach Jungengel (Bulling) 574. — Abderhaldensche Rk. (Methodik, Gravidität, Tuberkulose (Weise) 575. — Blutveränderungen bei der Tiefenbestrahlung maligner Tumoren (Arnold) 576. — Chemotherapie des Krebses (Fränkel etc.) 575. 678. — Kritisches u. Experimentelles über Arsengewöhnung (Joachimoglu) 625. — Zur Tetanusfrage (Menzer) 626. — Behandlung von Hautaffektionen mit Thigasin „Henning" (Fraenkel) 626. — Salvarsannatrium in konz. Lsg. (Schmitt) 626. — Kurve der Giftdisposition (Kisskalt) 627. — Ätiologie der Ruhr (Friedemann etc.) 627. — Zur Frage der Brauchbarkeit der Serumagglutination bei Ruhr (Schmidt) 627. — Corynebakterien. Ätiologie des malignen Granuloms (de Negri) 628. — Neuer Nährboden für Choleradiagnose (Lange) 628. — Mycosen von Kriegswunden u. ihre Behandlung (Rouyer etc.) 676. — Argonnendysenterie. Bakteriol. Unters. (Remlinger etc.) 676. — Choleraschutzimpfungen (Konrádi) 677. — Kombinierte Schutzimpfung gegen Typhus u. Cholera (Seiffert) 677. — Unterss. über den endemischen Kropf (Hirschfeld etc.) 677. — Befreiung der Bacillenausscheider von ihrem Übel durch Behandlung mit homologem Impfstoff (Karell etc.) 678.— Phagocyten u. Atemzentrum. Erklärung des Excitationsstadiums bei der Narkose (Hamburger) 717. — Wundbehandlung mit Zucker (Meyer) 718. — Zuckerbehandlung eiternder u. verunreinigter Wunden (Hercher) 718. — Chloride bei Diabetes nach Pankreastektomie (Lebensohn) 718. — Verhalten der Entzündungstitergrenze des Alttuberkulins bei Reizübertragungsverss. mittels Krotonöls von Auge zu Auge (von Szily) 719. — Verhalten der Cholerasubstanz im immunen Tierkörper (Bail) 719. — Tuberkulose des Hundes, besonders in ihren Beziehungen zur Tuberkulose des Menschen (Markus etc.) 768. — Prophylaktische Lokalbehandlung der Tollwut

mittels Stauungshyperämie (Fermi) 768. — Lokale Krankheitserscheinungen an der Stelle der Infektion bei der Nganaerkrankung des Kaninchens u. a. (Stühmer) 769. — Optochinamaurose (Feilchenfeld) 770. — Diagnost. Hautrk. bei Typhusrekonvaleszenten,Typhuskranken u. Schutzgeimpften mit Typhin nach Gay u. Force (Pulay) 805. — Typhusbekämpfung im Felde (Ioetten) 806. — Endem. Kropf mit Berücksichtigung des Vork. in Bayern (Weichardt etc.) 806. — Paraagglutination (Baerthlein) 806. — Diabetes nach Pankreastektomie (Epstein etc.) 806. — Heilungsvorgänge im Carcinom u. seine Behandlung (Ribbert) 806. — Relative Menge von β-Oxybuttersäure u. Acetessigsäure bei Acetonurie (Kennaway) 897. — Verbreitung der Diphtherie durch Keimträger (Sartory etc.) 897. — Agglutination (Sartory etc.) 897. — Unterss. über die Pneumonie (Babes) 897. — Behandlung von Ulcerationen der Haut bei Krebskranken mit Isoamylhydrocuprein (Tugendreich) 898 — Einw. zellzerstörender u. temperaturerhöhender Mittel auf Neoplasmen (Fränkel etc.) 898. — Optochintherapie bei Pneumonie (Zweig) 898. — Zur Bolus alba-Behandlung bei Ruhr (Dirks) 899.— Behandlung der Otitis media tuberculosa mit Tuberkulomuzin (Cemach) 947. — Dosierung des Optochins bei der Pneumoniebehandlung (Morgenroth) 947. — Verwendung tier. u. pflanzlicher Fette u. Öle in der Krankenbehandlung (Nottebaum) 947. — Ein Ersatz der Kondomfingerlinge (Blaschko) 948. — Salicylzuckerverband (v. Herff) 948. — Urologische Bemerkung (Rousselet) 1088. — Sterilisierung von Katgut mit O u. J in statu nascendi (Lami) 1088. — Arsenverbb. in der modernen Medizin (Karrer) 1088. — Vork. des Bacillus Eberth etc. bei mit Antityphuslymphe Behandelten (Pénau) 1088. — Sterilisierung von Katgut. Ätherverfahren (Guyot) 1088. — Wein in Krankenhäusern (Marescalchi) 1089. — Ist die durch Lipoidhunger bedingte Ernährungskrankheit identisch mit Beriberi? (Stepp) 1089. — Biolog. Unterss. über Kriegswunden u. a. (Policard etc.) 1089. — Dosierung der Schutzimpfstoffe (Klein) 1090. — Behandlung von Typhusbacillenträgern mit Tierkohle (Kuhn) 1090. — Auftreten von Rotlauf- bzw. Murisepticusbacillen zur Feststellung der Rotlaufkrankheit u. a. (Pfeiler etc.) 1090. — Laudanon in der Psychiatrie (Wernecke) 1090. — Bakteriotherapie des Typhus abdominalis durch Typhin (Švestka etc.) 1090. — Traubenzuckerinfusion bei Cholera (Rausch) 1091. — Spez. Chemotherapie des Ulcus serpens der Hornhaut (Augstein) 1091. — Erfolge der Schutzimpfung gegen Wundstarrkrampf (Kümmel) 1091. — Tetanusbehandlung mit Magnesium sulfuricum (Wegrzynowski) 1091. — Fermentimmunität (Jacoby) 1155. — Wrkg. der Antiseptica auf den Eiter (Delbet) 1179. — Gelbsucht, hervorgerufen durch Pikrinsäure (Lasausse) 1180. — Analyse einer bei einem Herzkranken beobachteten kalkartigen Verhärtung (Acremann) 1180. — Gruber-Widalsche Rk. bei Typhusgeimpften u. ihr diagnost. Wert (Riebold) 1180. — Veränderungen des Harnstoffgehaltes in der cephalorhachitischen Flüss. etc. (Ferrier) 1181. — Metachromasie bei Vitalfarbstoffen (Schulemann) 1181. — Einfluß der Tuberkulose auf die chem. Zus. des Tierkörpers (Dröge) 1182. — Speichelabsonderungsfaktor u. seine Beziehungen zur Zahncaries u. a. (Marshall) 1182. — Gaswechsel verschiedener Formen von Fettsucht u. seine Beeinflussung durch Nahrungsaufnahme, Arbeit u. Arzneimittel (Haussleiter) 1182. — Über Gasgangrän. Der Bacillus des malignen Gasödems (Sacquépée) 1182. — Spezifität der Graviditätsrk. mit Hilfe des Abderhaldenschen Dialysierverfahrens u. a. (Lindstedt) 1183. — Intravenöse Narkose mit Arzneigemischen (Bredenfeld) 1183. — Skopolamin-Chloralhydratnarkose (Lewin) 1183. — Arzneigemische u. ihre Wrkgg. (Bürgi) 1183. — Beeinflussung des Tumorwachstums durch akzessorische Nährstoffe (Fränkel etc.) 1184. — Holopon in der Gynäkologie (Weinreb) 1184. — Sehstörungen unter dem Bilde der Opticusatrophie etc. nach innerlichem Optochingebrauch (Schreiber) 1184. — Chloräthylrausch in der Kriegschirurgie (Hosemann) 1184. — Vorbeugung u. Behandlung der Malaria u. Bekämpfung der Stechmücken (Nocht etc.) 1184. — Perglycerin u. Perkaglycerin als Ersatzmittel des Glycerins in der Dermatologie (Wechselmann) 1185. — Glycerinersatz (Orth) 1185. — Sehstörungen nach Optochindarreichung (Pincsohn) 1185. — Glycerinersatz für dermatolog. Zwecke (Joseph) 1185. — Verfälschungen der in der Chirurgie gebrauchten Kautschukdrains (Barthe) 1185. — Methodische Anwendung der Antiseptica, gestützt auf bakteriolog. Unters. des Eiters (Cazin etc.) 1264. — Stoffwechsel bei experimentellem Dia-

betes (Moorhouse etc.) 1264. — Unterss. über Fermente in der Leber von Krebskranken (Brahn) 1265. — Behandlung des Typhus abdominalis mit Typhin (Neustadl etc.) 1265.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Verschiedene Mittel zum Aromatisieren der Lebertranemulsion (Beringer) 172. — Viehlebertran (Kühl) 265. — Cyanschwund in gezuckerten Bittermandelwasserzubereitungen (Rupp etc.) 329. — Recvalysat, ein wirksames Präparat der frischen Baldrianwurzel (Liepelt) 383. — Insektentötender Wert des Fluidextrakts von Rittersporn samen (Williams) 484. — Fortschritt in der Pharmazie (Wilbert) 484. — Stabilität von Nitroglycerintabletten (Scoville) 485. — Sapo medicatus u. Sapo kalinus des Deutschen Arzneibuches (Prescher) 719.—Talk für Entlausungspulver (Rohland) 807. — Bereitung von Catgut (Goris) 854. — Aufbereiten geklumpter Pflanzendrogen (Postranecky) 1048*. — Sirup der Glycerophosphate (Siboni) 1091. — Semen Lini D. A.-B. 5 u. Zulässigkeit einer Beimischung von gelbem Leinsamen (Kunz-Krause etc.) 1091. — Industrie der pharmazeut. Produkte in Frankreich etc. (Fourneau) 1091.

Therapeutisch wertvolles Quecksilberjodidpräparat (Kalle & Co.) 83*. — Nicht zerfließliche, wasserlösliche Chlorcalciumverbb. (Ritsert) 84*. — Antibetin-Eudulsan (Mannich) 173. — Akkers Abteisirup (Mannich etc.) 173. — Medufentabletten (Mannich etc.) 173. — Präparate aus Zuckerarten u. Formaldehyd (Bauer & Co.) 194*. 318*. — Digosid (Wratschko) 265. — Uzaron bei Durchfällen im Kindesalter (Ochsenius) 266. — Therapeut. Wert des Kollargols bei Sepsis u. anderen fieberhaften Erkrankungen (Reichmann) 266. — Kataphorese von Arzneimitteln (Traube) 266. — Entwicklung der Arzneimittellehre u. § 1 Abs. 2 des Deutschen Patentgesetzes (Traube) 266. — Antigonorrhoicum Choleval (Klausner) 266.—Anorgan. Kolloide enthaltende Salbenpräparate (Kalle & Co.) 276*. — Enesol (Schmidt) 306. — Laudanon bei inneren Krankheiten (Hirsch) 307. — Erfahrungen über ein neues Darmadstringens „Etelen“ (Loewenthal) 307; (Seifert) 307. — Unters. neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel u. Mittel zur Krankenpflege (Aufrecht) 307. — Beniform (Freymuth) 383. — Theazylon, ein neues Diureticum (Bergmann) 383; (Radwansky) 629.—Venarsen (Farbwerke) 384. — Weinsteinersatz „Tartus“ (Mannich) 384; (Hoppe) 485. — Glycerinersatzmittel (Mannich etc.) 384. — „Calciumkompretten“, ein Calcium chloratum-Präparat als Antihydroticum (Peperhowe) 485. — Hexophan 485. — Arzneimittel 576. 808. — Abetolpillen (Mannich etc.) 577. — Synthet. hergestellte Wehenmittel (Jaeger) 628. — Neurokardin (Mannich etc.) 628. — Granugenol Knoll (Dieterich) 628. — Bedeutung der Ultrafiltration für die Gewinnung von Arzneimitteln u. klin. Wrkg. des Opiumultrafiltrates Holopon (Mayer) 629. — Mydriaticum Fenomidrol (Pitini etc.) 719. — Ersatzmittel der Kresolseifenlsgg. (Chemische Fabrik Flörsheim, H. Noerdlinger) 719. — Neue Arzneimittel (Zernik) 807. — Kombella-Frostcreme (Schirmer) 807. — Zahnsteinlösende Mittel (Wischo) 957.* — Eisenarseniat (Siboni) 1091. — Therapeut. Neuheiten, Spezialitäten u. Geheimmittel 1915 (Rabow) 1092. — Holopon, ein injizierbares Opiumvollpräparat (Berna) 1092. — Bedeutung der Fettkörper für die Arzneimittelsynthese (Schrauth) 1092. — Hexophan, Mittel gegen Gicht u. Rheumatismus (Beeck) 1092.

Wertbest. von Tanninalbuminaten (Schenk) 173. — Bolus gegen Pyocyaneus (Holzapfel) 384. — Ersatz der Jodtinktur (Schmerz) 808. — Theobrominonatrium salicylicum (Lefeldt) 809. — Erscheinungen von Unverträglichkeit, verursacht durch die Ggw. von Salicylsäure in Natriumsalicylat (Lecoq) 855. — Chem. Zus. destillierter Wässer (Goris etc.) 855.

X. Agrikulturchemie.

Getreidekrankheiten u. Getreideschädlinge (Riehm) 75. — Konservierung der Kartoffeln durch wilde Säuerung u. durch Reinzuchtsäuerung (Völtz etc.) 114. — Ascochyta Clematidina, Ursache der Stammfäule u. des Blattbrandes der

Clematis (Gloyer) 173. — Biolog. Verf. der Vernichtung der Heuschrecken (d'Hérelle) 174. — Tylenchus similis, Ursache einer Wurzelkrankheit des Rohrzuckers u. der Banane (Cobb) 226. — Agrikulturchemie (Blanck) 226. — Unterss. über Abhängigkeit des Auftretens der Getreideroste vom Entwicklungszustand der Nährpflanze u. von äußeren Faktoren (Gaßner) 226. — H_2SO_4 zur Vertilgung des Unkrautes im Getreide (Morettini) 308. — Kaliindustrie u. Landwirtschaft (Dunbar) 384. — Schwefeln von Pflanzenkulturen (Rupprecht) 398*. — Eosinfärbung der Futtergerste (Rohland) 519. — Stündliche Ausdünstung an klaren Tagen in der Abhängigkeit von period. Faktoren der Umgebung (Briggs etc.) 520. — Grundlagen der Ernteerzeugung (Russell) 577. — Vertilgen von Pflanzenschädlingen (Bruck) etc.) 648*. — Insektenvertilgungsmittel (Riedel) 648*. — Bekämpfung von Rebkrankheiten (Albert) 724*. — Saccharosegehalt von Kartoffeln im Verhältnis zum Alter u. Vorbehandeln mit flüss. Luft (Waterman) 855. — Winkelblattfleckenkrankheit von Gurken (Smith etc.) 855. — Schätzung des Schadens an der Vegetation durch Rauch u. Dämpfe von Fabriken (Ranwez) 899.

Aminosäurestickstoff des Bodens u. die chem. Gruppen der Aminosäuren im hydrolysierten Boden u. dessen Huminsäuren (Potter etc.) 76. — Desinfektionsverss. auf Moorboden (von Nostitz) 115. — Bodenprotozoen (Koch) 227. 856. — Vork. von Aldehyden in Garten- u. Felderde (Schreineretc.) 520. — Aminosäurestickstoff des Bodens (Potter etc.) 520. — Kalk-Magnesiaverhältnis in der Bodenverbesserung (Thomas etc.) 521. — Oxydationsvermögen des Bodens u. Durchlüftung (Gerretsen) 678. — Einfluß von Fichtenharz u. Tannin auf den Stickstoffhaushalt des Bodens u. seine physikal. Eigenschaften (Koch etc.) 679. — Entwicklung einer dynam. Theorie der Bodenfruchtbarkeit (Cameron) 720. — Beziehung zwischen bakteriolog. Aktivität in Böden u. ihrer Ertragfähigkeit (Brown) 856. — Wrkg. von Arsenik auf Unkräuter (Mc George) 856. — Faktoren die die Langlebigkeit von der Austrocknung unterzogenen Mikroorganismen beeinflussen u. Bodenlsg. (Giltner etc.) 899. — Studien an sauren Mineralböden aus der Nähe Jenas (Kappen) 900. — Erdwiderstand u. ihre Beziehung zur Elektrolyse von unterirdischen Konstruktionen (Mc Collum etc.) 1185. — Bodenkolloide (Rohland) 1186.

Stickstoffgehalt des Humus trockener Böden (Alway etc.) 900. — Bldg. von Huminsubstanzen aus organischen Körpern (Bottomley) 1265.

Bleinitrat als katalyt. Dünger für Zuckerrübe (Greisenegger) 174. — Düngung des Weizens mit Mangandioxyd (Ricci etc.) 174. — Schädigung des Pflanzenwachstums durch Ätzkalk (Rothert) 228. — Einfluß der Verteilung von stickstoffhaltigen Düngemitteln u. Stroh im Boden auf die Pflanzenproduktion (Niklewski) 577. — Talbotschlacke als Düngemittel (Reitmair etc.) 578. — Düngewert von aktiviertem Sielschlamm (Bartow etc.) 641. — Düngung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen; neue stickstoffhaltige Düngemittel (Gerlach) 679. — Bodensäuren u. die Wrkg. von H_3PO_4 u. anderer Düngemittel auf dieselben (Conner) 720. — Assimilierbare Kalkphosphate (Ciselet etc.) 816*. — Wrkg. von Kalkstickstoff (Stutzer etc.) 857. — Düngemittel (The Elektric Smelting & Aluminium Co.) 914*. — Unters. u. Bewertung des Kalkstickstoffs (Liechti etc.) 1186. — Grenzen des Chlorbedürfnisses der Buchweizenpflanze (Pfeiffer etc.) 1186. — Verdrängung von K u. H_3PO_4 in gewissen Gesteinen durch einige als Dünger benutzte Substanzen (André) 1266.

Gefäßverss. mit Mangandüngung zuZuckerrüben (Fallada etc.) 174. — Verschiedenheit im Zuckergehalt in der Zuckerrübe etc. (Munerati etc.) 174. — Einfluß des Blattabfalls auf den Zuckergehalt in der Zuckerrübe (Munerati etc.) 308. — Beziehungen zwischen Zuckergehalt u. chem. Merkmalen der Nachkommenschaft einer u. derselben Mutterrübe in der ersten Generation (Andrlík etc.) 308. — Wert des gemahlenen Kalksteins zur Bodenverbesserung (Thomas etc.) 520. — Anbauverss. mit verschiedenen Zuckerrübensamensorten (Fallada) 857. — Kulturverss. mit Zuckerrübensamen (Saillard) 900.

Unterss. über Zus. u. Verdaulichkeit wichtiger Wiesengräser (Honcamp etc.) 384. — Zus. von Futtergräsern aus Deutsch-Ostafrika (Honcamp etc.) 385. — Verwertung der Küchenabfälle für Gewinnung von Trockenfutter etc. durch Ausnutzung der abgehenden Hitze der Gasanstalten etc. (Frank) 385. — Eosinfärbung der Futtergerste (Schanz) 578. — Verbilligung der Kraftfutterhefe (Lassar-Cohn) 720. — Nahrungs- oder Futter-

mittel aus Roßkastanien (Giessler) 1104*. — Wichtige Pilze der Reinkultureinsäuerung u. der wilden Einsäuerung (Henneberg) 1186. — Gewinnung u. Verwertung von Futterhefe (Völtz) 1187. — Viehfutter aus Abfällen der Zuckerindustrie (Grempe) 1266.
Einfluß des Futters auf die Zus. von Milch u. Butter (Cranfield etc.) 76. — Verwertung roher, gedämpfter u. durch Reinzuchtsäuerung konservierter roher u. gedämpfter Kartoffeln für die Milchleistung (Völtz etc.) 114. — Verdaulichkeit der Kiefernadeln (Stutzer etc.) 115. — Nachteilige Wrkg. der Rübenfütterung auf die Milch (Rolle) 308. — Fütterungsvers. mit einem Mischfutter (von Czadek) 1266.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Spekulationen über die Entstehung des Diamanten (Derby) 630. — Oxydation von Sulfiden (Gottschalk etc.) 630.

Krystallographie. Euxenitzwilling von Madagaskar (Lacroix) 485. — Wachsen von Krystallpolyedern in ihrem Schmelzfluß (Nacken) 521. — Malachit u. Metamorphosenbldg. (Liesegang) 578. — Krystallstruktur (Schoenflies) 579. — Neuere Ansichten über die zwischen- u. innermolekulare Bindung in Krystallen (Stark) 631. — Vork. der Basisfläche am Quarz (Steinmetz) 631. — Deformation der Raumgitter durch Schiebung (Johnson) 857. — Gruppierung der 32 Krystallklassen (Tertsch) 1092. — Struktur der Krystalle (Niggli) 1187. — Symmetrie der Röntgenbilder von rhomb. Krystallen (Haga etc.) 1187. — Symmetrie der Röntgenbilder von trigonalen u. hexagonalen Krystallen u. a. (Jaeger etc.) 1187.

Mineralien. Löslichkeit von Calcit in Wasser (Wells) 128. — Optische Eigenschaften des Muscovits in dem Mar Villamarmor von Cockeysville, Maryland (Clark etc.) 229. — Krystallisiertes Kupfergrün von Mackay, Idaho (Umpleby) 435. — Identität von Kalkcancrinit u. Mejonit (Borgström) 435. — Babingtonit der Passaic County, New Jersey (Fenner) 435. 436. — Hornblenden u. Augite aus dem Dioritgabbromassiv des oberen Veltlin (Küchler) 436. — Oolith. u. pisolith. Baryt vom Saratogaölfeld, Texas (Moore) 436. — Furnacit (Lacroix) 485. — Manandonit u. Cookeit (Lacroix) 485. — Anhang zur vesuvischen Mineralogie (Zambonini) 522. — Variscit vom Sarrabus (Pelloux) 523. — Petrograph. u. mineralog. Unters. über den Monte Arco (Insel Elba) (Manasse) 523. — Connellit von Arenas (Pelloux) 523. — Synthese von Speiskobalt u. Löllingit (Beutell etc.) 579. — Montmorillonit u. Planerit (Leitmeier) 580. — Analyse venetianischer Mineralien (Billows) 631. — Einfache Schiebungen am Hausmannit u. dessen opt. Eigenschaften (Mügge) 631. — Entstehung der Kieserit-Sylvinhalite (Rinne) 631. — Vanadin u. Chrom in Rutil u. der Einfluß des Vanadins auf die Färbung (Watson) 632. — Zus. der Phosphoritmineralien (Schaller) 632. — Cuprodescloizit von Californien (Schaller) 632. — Rutilgruppe (Schaller) 632. — Seltene californische Mineralien (Rogers) 633. — Benennung zweier Mineralabarten (Martin) 633. — Aurobismuthinit etc. (Koenig 633. — Neue Mineralien aus den Favas von Brasilien (Farrington) 634. — Geologie u. Mineralogie von Graves Mountain, Georgia (Watson etc.) 634. — Wurtzit von Goldfield, Nevada (Ransome) 679. — Mineralogie Schwedens (Flink) 770. — Schmelz- u. Siedepunkte der natürlichen Metalloidsulfide, Selenide u. Telluride (Borgström) 770. — Aufschwellender Kaolinit (Schaller etc.) 857. — Ambatoarinit (Lacroix) 901. — Ätzverss. an Kugeln aus Quarz u. α-Quarz (Nacken) 901. — Einlagerungen von Erzen in Glimmer u. Eigenschaften des Goethits (Mügge) 901. — Seltsames Ineinanderwachsen von Phosphat- u. Silicatmineralien (Wherry) 901. — Barytkrystalle (Grill) 991. — System Anorthit-Forsterit-Kieselsäure (Andersen) 1036. — Konstitution der natürlichen Silicate (Clarke) 1036. — Augit von Bail Hill (Scott) 1037. — Opt. einachsiger Augit von Mull (Hallimond) 1037. — Dioptas von Cardoba (Quercigh) 1038. — Verhältnis von Radium zu Uran in Uranpecherzen (Heimann) 1038. — Zur Kenntnis der Carbonate (Leitmeier) 1092. — Verwachsung verschiedenartiger Minerale (Kalb) 1093. — Unters. von Speiskobalt u. Chloanthit (Beutell) 1094. — Lepidolit von Elba (Comucci) 1188. — Alotrichit (Millosevich) 1188. — Petrograph. u. mineralog. Unters. in der

Gegend von Osilo (Serra) 1188. — Bismutinit von Brosso (Artini) 1188. — Petalit von Elba (Comucci) 1188.

Geologische Chemie.

Theorie der Erzablagerung (Spurr) 634. — Diffusion in festen Krystallen u. ihre Bedeutung in der Mineralentstehung (Quercigh) 679. — Ein Jod u. Öl produzierendes Feld bei Sverabaja auf Java (Hotz etc.) 1094. — Bulgariens nutzbare Mineralien u. ihre Ausbeutung (Weiß-Bartenstein) 1266.

Lagerstätten von Metallen, Erzen u. Mineralien. Neue Mineralien aus dem Tinticdistrikt (Means) 581. — Salzlager am Ojo de Liebre an der Westküste Niedercaliforniens (Wittich) 581. — Alunit (Butler etc.) 634. — Transport u. Ablagerung des Goldes in der Natur (Lenher) 635. — Genetische Beziehungen bei Zinnlagerstätten (Singewald) 635. — Geolog. Bau von Zinnlagerstätten (Ferguson etc.) 635. — Nutzbare Lagerstätten Serbiens u. ihre wirtschaftliche Bedeutung für die Zentralmächte (Krusch) 680. — Aus der Gleichheit der geolog. Position sich ergebende natürliche Verwandtschaften der Erzlagerstätten (Beyschlag) 1094. — Wolframerzlagerstätte im Sächsischen Vogtlande (Doss) 1095. — Vork. von Platin in Spanien (de Orueta etc.) 1189.

Gesteine. Granit. Gesteine der Insel Shadwan (Mrazec etc.) 115. — Alkaligranitgestein, Eukolit enthaltend (Lacroix) 115. — Petrographie des Hühnberggesteins zwischen Schmalkalden u. Friedrichroda (Utendörfer) 116. — Entstehung der Mediterranroterde (Blanck) 229. — Reine Kieselfulgurite der Sahara u. a. (Lacroix) 457. — Physikal.-chem. Bedeutung der Gesteinsmetamorphose (Niggli) 486. — Malakon der Pegmatite von Madagaskar (Lacroix) 486. — Chem. Unterss. von Gesteinen der Limburg (Meigen etc.) 524. — Radioaktive u. chem. Analyse der Uranpechblende von Joachimsthal (Becker etc.) 581. — Kugeldioritgeschiebe von Finkenwalde bei Stettin (Kalb) 902. — Wrkg. von Wasserdampf bei hohen Tempp. auf eruptive Silicate (Brun) 902. — Radiumgehalt einiger Gesteine des Kaiserstuhles etc. (Meyer) 1038. — Zus. etc. des ozean. Roten Tones (Caspari) 1039.

Organogene. Genesis des Erdöls (Donath) 116. — Zur Kenntnis fossiler Kohlen (Weithofer) 342. — Unterscheidung der Mineralkohlen vom techn. u. bergrechtlichen Standpunkt (Donath) 342. — Petroleum u. bituminöse Rückstände in Leyte (Pratt) 342. — Aus dem Schiefer von Saint-Champ extrahiertes sulfuriertes Öl (Demesse etc.) 857. — Unterscheidung von Mineralkohlen (Weithofer) 902. — Zus. der Fraktionen der festen Paraffine des Petroleums, als Kriterium zur Beurteilung des geologischen Alters desselben (Rakusin) 992.

Wässer, Quellen. Konstanz der Mineralquellen (Hintz etc.) 342. — Schlammführung des Yangtse (Keilhack) 436. — Radioaktivität der Ablagerungen von Quellen in Borshom (Burkser) 680. — Unters. des Magdeburger Leitungswassers (Wendel) 681. 992. — Best. der elektr. Leitfähigkeit des Wassers von Caciulata an der Quelle (Damian) 771. — Verschiedenheit des Emanationsgehaltes von Quellen (Ramsey) 857. — Bromid-Iongehalt des Meerwassers (Winkler) 992. — Ausscheidung von Magnesia aus Kaliabwässern in den Flußläufen u. a. (Dunbar) 992. — Radioaktivität von schwedischen Quellwässern (Sahlbom) 993. — Verunreinigung des Weserwassers durch Kaliabwässer u. a. (Abel) 1095. — Veränderung der Radioaktivität der heißen Quellen bei Tuwa (Steichen) 1189. — Manganzirkulierung in den natürlichen Wässern (Vincent) 1267. — Mn in einigen Quellen der Alpen (Jadin etc.) 1267.

Luft u. Gase. Gasgehalt der Taunusgesteine u. Wiesbadener Thermalquellen (Henrich) 902.

Meteorite. Meteoreisenfund von Perryville etc. (Merrill) 635. — Chem. u. mineralog. Zus. der Meteoriten (Merrill) 1039. — Monticellitähnliches Mineral in Meteoriten u. a. (Merrill) 1039. — Meteorit von Guffey (Hovey) 1040. — Herkunft der Meteoriten (Berwerth) 1040. — Struktur des Meteoreisens des Canon Diablo (Meunier) 1189.

XII. Analytische Chemie.

Jahresbericht vom Kgl. Materialprüfungsamt (Rudeloff) 1267. — Grenzen der analyt. Chemie (Weißenberger) 1267. — Bad zur Lsg. von Proben in sauerstofffreier Atmosphäre (Barnebey) 858.

Optische Analyse.

Unterscheidung von Edelsteinen von ihren Surrogaten durch Luminescenz (Riedl) 437. — Fehlerquelle der Colorimeterbeobachtungen (Long) 1040.

Calorimetrie.

Calorimetr. Verbrennung u. Verbrennungswärme von Rohrzucker, Benzoesäure u. Naphthalin (Dickinson) 524. — Vereinfachung der genauen Heizwertbest. mit dem Junkersschen Calorimeter (Strache etc.) 1040.

Gasanalyse.

Absorption von Sauerstoff in alkal. Lsgg. u. ein neues Absorptionsmittel für Sauerstoff (Henrich) 77. 1041. — Absorption von CO aus Gasgemischen, die frei von O sind, mittels ammoniakal. Kupferoxydullösungen (Badische) 87*. — Bleiacetatrk. auf H_2S im Gas (Mc Bride etc.) 116. — Bakteriolog. Analyse der Luft (Ruehle) 175. — Sammlung u. Best. von Rauch u. industriellen Gasen. Rauchfilter (Gautier) 229. — Sammeln u. Best. von Gasen der Industrie. Mischungen von Luft, CO, CO_2, SO_2, H_2O, H_2, C_2H_2, C_2H_4, CH_4 etc. (Gautier) 231. — Best. von in Wässern u. Exhalationen gelösten Gasen (Swanson) etc.) 385. — Reagenzien für die Gasanalyse: Chromchlorür (Anderson etc.) 635. — Gasanalyse 1914 (Sander) 682. — Beurteilung von Generatorgasanalysen auf Richtigkeit (Hoffmann) 721. — Formeln zur indirekten Analyse von Generatorgas (Hoffmann) 721. — Vorrichtung zur Gasanalyse (Traberg) 817*. — Naphthalinbest. im Leuchtgas (von Eyndhoven) 858. — Best. von CO_2 in Luft mittels des Haldaneschen Apparates (Frederick) 1040.

Boden- und Futtermittelanalyse.

Bodenacidität u. Messung von Wasserstoffionenkonzentration (Gillespie) 524.

Best. der Aminosäuren der Futtermittel mittels der van Slykemethode (Grindley etc.) 582.

Wasseranalyse.

Kulturmedien für bakteriolog. Wasserprüfung. Zus. der Gase, die in dem Lactose-Peptongärkolben gebildet werden (Chamot)etc.) 34. — Biolog. Unters. von Brauwasser. Verh. der Organismen des gleichen Wassers gegenüber der Würze verschiedener Brauereien (Will) 78. — Sauerstoffbest. nach L. W. Winkler (Bruhns) 232. 525. — Best. der Salpetersäure in Trinkwasser, auch bei Abwesenheit von Nitriten (von Liebermann etc.) 266. — Prüfung des destillierten Wassers auf Brauchbarkeit für die Bereitung der Salvarsanlsgg. (Tillmans etc.) 267. — Nachw. der Magnesia aus Kaliabwässern (Pfeiffer) 437. — Unters. des Trinkwassers nach militär. Gesichtspunkten (Kroeber) 438. — Bedeutung u. Nachw. der salpetrigen Säure im Wasser (Klut) 682. — Wasseranalyse (Winkler) 771. — Kann CO_2 im Meerwasser direkt durch Titration bestimmt werden ? (Morgulis etc.) 809. — Geschmacksgrenze für die Beimischung von Salzen zu Trinkwasser (Marzahn) 948. — Trinkwasserunters (Gigli) 1095. — Nachw. von Mineralgiften in Wasser (Fleury) 1095. — Unters. des Wassers auf Mineralgifte u. Alkaloide (Breteau) 1095. — Änderungen der chem. Zus. des Trinkwassers durch die Javellisierung u. a. (Guillaumin etc.) 1189. — Härtebest. des Wassers (Küper) 1190.

Phys.-chem. Analyse.

Anwendung der Kryoskopie in der chem. Analyse (Drapier) 525. — Magnetochemie; Anwendung in der analytischen Chemie (Quartaroli) 636.

Maßanalyse.

Neue Indicatoren für die colorimetr. Best. der Wasserstoffionenkonzentration (Lubs etc.) 175. — Acidimetr. Indicatoren (Wegscheider) 343. — Volumen von Titerlsgg. bei verschiedenen Tempp. (Pellet) 525. — Scheinbarer Umschlag von Indicatoren (Liebert) 582. — Kaliumdichromat als Urmaß (Bruhns) 994. — Puffermischungen, neue Indicatoren etc. (Walpole) 1190.

Einstellung der volumetr. Natriumthiosulfatlsg. (Mayer) 176. — As_2O_3 als alkalimetr. Normalflüss. (Menzies etc.) 176. — Saures K- u. Na-Phthalat als Standard in Alkali- u. Acidimetrie (Hendrixson) 233. — Kaliumhydrocarbonat als acidi- u. alkalimetr. Grundsubstanz (Incze) 308.

Mikroskopische Analyse.

Mikrochemie (Emich) 117. — Herst. mikroskop. Dauerpräparate von Hämoglobinkrystallen (Zoth) 309. — Herst. mikroskop. Präparate von „krystallisiertem Chlorophyll“ (Zoth) 309. — Biochem. Gewebsrkk. mit Triketohydrindenhydrat (Laserstein) 903. — Beizen u. Beizenfarbstoffe (Mayer) 903. — Mikrotitrierung des Formaldehyds u. seine An-

wendung in der Physiologie (Clementi) 1267. 1268.
Best. der Dichte von Mineralien u. Gesteinen bei hohen Tempp. (Day etc.) 117. — Dunkle Härteskala (Laue) 636. — Unterscheidungsrk. zwischen Kalkspat u. Aragonit nach Meigen (Quercigh) 1184. — Best. der Körnerverteilung in Suspensionen (Odén) 1268. — Vorunters. von Erzen für den Cyanidprozeß (Crook) 1268.
Ätzerscheinungen u. metallograph. Ätzverfahren (Czochralski) 34. — Metallographie (Oberhoffer) 78. — Mikrostrukturen von Erzen der Kieslager (Granigg) 1189.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Metalloide.

Fortschritte der analyt. Chemie der Metalloide (Gutbier) 1191.
Sauerstoff. Best. des wirksamen Sauerstoffs in seifenhaltigen Waschmitteln (Grün etc.) 1268.
Wasserstoffsuperoxyd. Best. des Wasserstoffsuperoxyds (von Bertalan) 1268.
Schwefel. Best. von Thiosulfat neben Sulfid u. Best. von Thiosulfat neben Sulfit, Bisulfit u. Sulfid (Sander) 267. — Mikrorkk. des Schwefelkohlenstoffs (Denigès) 287. — Volumetr. Best. der schwefligen Säure in Weinen (Ferré) 526. — Studien über Sulfite, Thiosulfate u. Polythionate (Sander) 526. — Totalschwefelbest. in industriellen Kautschukprodukten (Hutin) 531. — Analyse eines Gemisches von Alkalisulfiden, -hyposulfiten u. -dithionaten (Müller) 598. — Best. von Schwefel in Pyritschlacke (Moore) 636. — Kaliummetasulfit (Besson) 772. — Best. von S in der Zinkblende (Koelsch) 772. — Best. von H_2SO_4 in hochhaltiger u. rauchender Schwefelsäure (Pór) 903.
Selen. Rk. zur Feststellung von Selenspuren (Denigès) 487. — Rkk. freier Säuren von Selen u. Tellur oder ihrer Salze (Denigès) 487.
Chlor. Best. von Oxychlorid u. freier Salzsäure in Ferrichloridlsgg. (Feist) 344. — Nachw. u. Best. von Halogen in organ. Verbb. (Drogin etc.) 1041.
Jod. Best. des Broms u. Jods in Ggw. von Chloriden (Winkler) 268. 809. — Jodbest. in organ. Präparaten (Rupp etc.) 344. — Best. von Jod u. Brom in Solen aus Erdöllagerstätten (Popa) 809. — Best. von Perjodat, Jodat, Bromat u. Chlorat in Gemischen derselben (Barnebey) 858. — Zers. von Tetrathionaten in Alkalilsg. bei Jodtitrationen (Chapin) 1041.
Fluor. Best. des Fluors (Adolph) 488. — Best. des Fluorgehalts von Knochen u. Zähnen normaler u. mit Fluoriden gefütterter Hunde (Sonntag) 1095.
Stickstoff. Zwei analyt. wichtige Rkk. der Stickstoffwasserstoffsäure (Sommer etc.) 35. 118. — N-Best. in organ. Substst. nach Kjeldahl (Wunder etc.) 233. — Best. des Ammonium-N im Stierharn (Cochrane) 309. — Best. von Ammoniak der Aminosäuren u. von Eiweiß im Harn mit Formaldehyd (Scheltema) 438. — Kjeldahlmethode zur Stickstoffbest. (Blumenthal etc.) 488. — Unters. von Totalstickstoff im Harn, besonders in Ggw. von Zucker (Justin-Mueller) 858; (Dhommée) 904. — Best. von Nitraten in Ggw. von organ. Stoffen (Tingle) 1041. — Analyse von gemischten u. Abfallsäuren (Wuyts) 1191.
Phosphor. Ein bei der Berechnung der Phosphorsäure bei der Neumannschen Methode zu benutzender Faktor u. a. (Jodidi etc.) 78. — Best. der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen nach der Eisencitratmethode (Celichowski etc.) 79; (Popp) 79. 1192. — Nephelometr. Best. von Phosphor (Kober etc.) 233. — Beziehungen zwischen Gesamt- u. lösl. Phosphorsäure. „Wasser u. Citrat" in Böden des mittleren Perus (Hutin) 636. — Best. der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen nach der v. Lorenzschen Methode (Lemmer etc.) 721. — Einfluß von Flußspat auf die Löslichkeit von bas. Schlacken in Citronensäure (Robertson) 1191. — Gravimetr. Best. kleiner Mengen von P (Raper) 1191. — Löslichkeit von Phosphatmineralien in Citronensäure (Robertson) 1192. — Best. der citronensäurelösl. Best. der Phosphorsäure nach der Citro-Uranmethode (Crispo etc.) 1192. — Best. der Gesamtphosphorsäure im Spodium (Pilz) 1268.
Antimon. Antimonflecken u. ihr Verhalten gegen Hypochlorit (Vaubel etc.) 904. — Quantitative Analyse des Antimontrisulfids u. seiner Röstprodukte (von Bacho) 1193.
Kohlenstoff. Best. des Gesamtkohlenstoffs in Eisen u. Eisenlegierungen (Heinrich etc.) 904. — Kohlenunters. nach Strache (Hiller) 1213.
Bor. Löslichkeit der Borsäure in Ggw. von Lackmustinktur (Fichter) 526.

Silicium. Fehler der Silicatanalysen u. das Mischungsgesetz der alkalifreien Aluminiumaugite (Tschermak) 583.

Metalle.

Legierungen. Trennung von Rohrspänen aus Weißmetall u. Kanonenmetall (Walton etc.) 176. — Analyse von Cu-, Al- u. Zinklegierungen (Graefe) 527.
Kalium. Best. sehr geringer Kaliummengen (Hamburger) 35. 1269. — Best. des Kalis in Kaliumsalzen nach der Überchlorsäuremethode (Hager etc.) 386. — Best. freien kaustischen Alkalis in Seife (Newington) 1042.
Natrium. Hydrolyse der Alkalisalze u. Rk. auf Lackmus (Fichter) 948.
Calcium. 2 Trennungsmethoden für die alkalischen Erden (Paterson) 233.
Magnesium. Anwendung von Papierfilter zur Best. von Ca u. Mg (Jodidi etc.) 1194.
Aluminium. Nachw. u. colorimetr. Best. von Al (Atack) 176. — Volumetr. Best. von Aluminiumverbb. u. bas. Anteilen oder freier Säure in Al-Salzen (Scott) 488. — Anwendung der Stockschen Rk. zur volumetrischen Best. von Al (Kowscharowa) 948. — Volumetr. Best. von Al (Ossipow) 948.
Beryllium. Trennung u. Best. von Al u. Beryllium durch Acetylchlorid in Aceton (Minnig) 177.
Cer und seltene Erden. Elektrolyse von Lsgg. der seltenen Erden (Dennis etc.) 37. 489. — Trennung von Yttrium aus Yttriumerden (Bonardi etc.) 583. — Volumetr. Best. von Ce mittels Kaliumpermanganat (Lenher etc.) 721. — Trennung seltener Erden vom brasilian. Monazitsand, welche Doppelsulfate von größerer Löslichkeit geben (James etc.) 994.
Chrom. Best. von Cr u. Mg in Eisen u. Stahl (Daniels) 177.
Eisen. Nachw. des Eisengehaltes in mit Flußsäure gereinigtem Filtrierpapier (Gawalowski) 309. — Qualitative Analyse der Eisengruppe in Ggw. von Phosphaten (Gilmour) 1195.
Zink. Zinkbest. durch Elektrolyse (Chancel) 904.
Mangan. Colorimetr. Nachw. von Mangan in Farben, Lacken, Firnissen u. dergl. (Sacher) 438. — Identifizierung von dreiwertigem Mangan in Glas (Scholes) 489. — Rk. auf Mn (Taverne) 1269.
Radium. Best. von Radium. Emanationsmethode (Lind) 489.
Blei. Gewinnung von Blei oder Zink etc. (Metallbank) 352*. — Löslichkeit von $BaSO_4$, $PbSO_4$ etc. in Ammoniumacetatlsgg. bei 25° etc. (Marden) 1269.
Quecksilber. Wrkg. von Quecksilbersalzen auf Al. Anwendung dieser Rk. in der Analyse (Minovici etc.) 527. — Best. von kleinen Mengen Quecksilbersalz in starker Verdünnung (Böttger etc.) 905. — Gleichzeitige Best. von C, H u. Hg in Organomercuriverbb. (Grignard etc.) 949.
Silber. Unters. von kleinen Quantitäten Silber durch Cyanometrie (Rebière) 178. — Qualitative Trennung des Silbers von einwertigem Quecksilber (von Zweigbergk) 489. — Best. von Ag in Eiweißpräparaten (Wastenson) 810.
Kupfer. Best. von Cu u. Fe in Rohblei, Bleioxyden u. Bleicarbonat (White) 527.
Cadmium. Best. von Cd u. Zn (Enell) 310.
Titan. Titanbest. im Ferrotitan (Röhl) 584.
Vanadin. Organ. Verbb. von Vanadin (Mertes etc.) 528. — Elektr. Titration von Vanadin (Kelley etc.) 1195.
Zinn. Verwendung von HF bei der Trennung einiger Schwermetalle von Zinn, Antimon etc. mittels des elektr. Stromes (McCay etc.) 1042.
Zement. Prüfung von Eisenportlandzement bei Lufterhärtung im Vergleich zur Wassererhärtung (Gary) 1270.
Glas. Beurteilung der Alkalikalkgläser nach der Tscheuchnerschen Formel (Koerner) 439. — Rasche Beurteilung des sogenannten Antimonglases (Milbauer) 584.
Steine. Schnellkalkanalysen für agrikulturelle Prozesse (Behrman) 637. — Unters. von Sand auf Eignung zur Kalksteinfabrikation (Burchartz) 1270.

Analyse organischer Verbindungen.

Reagenzien. Anwendung von Titansesquichlorid bei qualitativer Analyse (Monnier) 637. — Modifizierung der Vorschriften für Ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. u. a. (Richard) 1096.

Nachweis und quantitative Bestimmung organischer Verbindungen.

Zers. organ. Substanzen zum Nachweis mineralischer Gifte (Vintilesco) 234. — Best. der Mineralstoffalkalität von Lebensmitteln (von Fellenberg) 1270. — Best. der Feuchtigkeit in Sirup mittels der Calciumcarbidmethode (West) 638.
Methoxylbest, schwefelhaltiger Verbb. (Kirpal etc.) 949.
Kohlenwasserstoffe. Colorimetr. Best. von Acetylen (Weaver) 1195.

Alkohole. Nachw. von CH_3OH in A. (Pazienti) 1042. — Best. sehr kleiner Wassermengen in Alkohol mittels der krit. Lösungstemp. (Rodt) 1270. — Nachw. des Methylalkohols durch katalyt. Dehydrierung (Mannich etc.) 996. — Verfahren zur Abtrennung von Äthanolamin aus Phosphatidhydrolysaten (Thierfelder etc.) 950.

Aldehyde. Best. von Formaldehyd in eisenhaltigen Formalinlsgg. (Stüber etc.) 118. — Farbenrkk. der 3-Kohlenstoffzucker u. des Methylglyoxals (Neuberg) 345.

Säuren. Rk. der Citronensäure (Broeksmit) 439. — Oxalsäure mit Methylorange u. mit Jodid-Jodat titrierbar (Bruhns) 528. — Titration von Weinsäure mit Permanganat (Dean) 1195.

Aminosäuren. Physiolog. Nachweis von Cholin (Hunt) 79.

Derivate der Kohlensäure. Best. von Kohlenstoffdioxyd u. ein neuer Absorptionsturm für titrimetr. Best. (Truog) 528. — Schnelle Best. von CO_2 (Waggaman) 638. — Charakterisierung der Blausäure in der Toxikologie durch die Ferrisulfocyanatrk. (Lavialle etc.) 1096. — Harnstoffbest. mittels Urease (Mom) 1251.

Aromatische Kohlenwasserstoffe. Nachw. von Benzol in Mischungen (Frank) 439. — Best. von Toluol u. Anwendung auf Benzol u. Xylole (James) 1196. — Benzolbest. im Gas (Krieger) 810; (Neubeck) 810.

N-haltige Derivate der Kohlenwasserstoffe. Biolog. Nachw. proteinogener Amine in Organextrakten u. Körperflüssigkeiten (Guggenheim etc.) 489.

Sulfosäuren, Sulfone. Nachw. u. Best. von Saccharin u. Nachw. des Süßstoffes (Klostermann etc.) 905. — Nachw. u. Best. des Saccharins in Nahrungsmitteln (Ceccherelli) 1097.

Phenole u. Phenoläther. Anwendung der Davisschen Fleckenprobe zur Prüfung von Kreosotölen (Cloukey) 178. — Spezifische Rk. der Pikrinsäure (Rodillon) 1097.

Aldehyde. Chem. Bewertung des Vanillins (Lehmann) 270; (Sacher) 271. — Best. von Blausäure u. Benzaldehyd im Kirschwasser (Golse) 1042.

Aromatische Säuren. Schmelzpunkt von Salicylsäure u. Best. von p-Oxybenzoesäure (Smith) 722.

Anthracengruppe. Trennung u. Identifizierung einiger Oxymethylanthrachinone (Bailey) 179.

Blutfarbstoffe. Häminnachw. im Blut u. a. (Beam etc.) 1271.

Eiweißkörper. Analyse der Proteine mittels Best. chem. charakteristischer Gruppen verschiedener Aminosäuren (van Slyke) 310. — Mikrochem. Chitinrk. (Vouk) 386. — Intervitale Präcipitate (van Wisselingh) 393. — Pikraminsäure als Reagens auf Eiweißverbb. (Ostromysslenski) 682. — Entfernung von Huminsubstanzen, gebildet durch Hydrolyse organ. Substanzen mittels Mineralsäuren (Clementi) 721. — Best. der Monoaminodicarbonsäuren (Andersen etc.) 997. — Best. von Asparagin- u. Glutaminsäure bei Proteinhydrolyse (Foreman) 1097. — Hopkins-Colerk. auf Protein (Breidahl) 1196.

Kohlenhydrate. Best. von Raffinose mittels enzymat. Hydrolyse (Hudson etc.) 36. — Störender Faktor bei der Barfordschen Rk. (Welker) 37. — Best. des Stärkemehlgehaltes von Kartoffeln (de Vries) 118. — Störender Einfluß von physiolog. wichtigen Substanzen auf die Farbrk. zwischen Jod u. Stärke (Clementi) 179. — Volumetr. Best. von Kupferoxydul (Scales) 310. — Best. des Brandsporengehaltes in Mehl, Kleie u. Getreide (Bredemann) 386. — Nachw. von kleinen Mengen Glycerin, Alkoholen u. Säuren der Kohlenhydratreihe (Neuberg etc.) 439. — Best. des reduzierenden Zuckers mittels Kupfer-Kaliumlsgg. (Pellet) 529. — Best. von krystallisierbarem Zucker durch Invertin (Pellet) 529. — Fehling-Soxhletsche Zuckerbest. (Ruoss) 529. — Wrkg. von Kupferlsgg. auf Saccharose u. a. (Saillard) 584. — Grenzen der Genauigkeit der Zuckeranalyse (Browne) 639. — Best. von reduzierendem Zucker in Ggw. einer größeren oder kleineren Menge Saccharose (Pellet) 639. — Best. des Kohlenstoffs der organ. Nichtzuckerstoffe im Saturationsschlamme (Staněk) 639. — Wiedergewinnung des Cu als Sulfat aus den Filtraten der Zuckerbest. nach Fehling (Krummhaar) 772. — Best. des Invertzuckers in Ggw. von Rohrzucker (Saillard) 906. — Unterscheidung von Melasse- u. Zuckerschnitzeln (Hager etc). 1196. — Enzyme u. besondere Heferassen bei der Kohlenhydratanalyse (Davis) 1196. — Wiedergewinnung des Cu aus Fehlingschen Lsgg. (Uhde) 1197. — Best. reduzierender Zucker in Ggw. eines Überschusses von Saccharose (Maquenne) 1230. — Rk. des normalen u. basischen Bleiacetats auf Zucker; Rubners Reagens auf Dextrose u. Lactose

(Rogerson) 1271. — Stärkebest. nach der Methode von Baumert u. Bode (Huizinga) 1271. — Best. der Stärke in den stärkemehlhaltigen Lebensmitteln (Bonifazi etc.) 1271. — Markgehalt der Rüben u. seine Best. (Claasen) 1272.

Farbstoffe. Normalgefärbte Flüss. (Arny etc.) 181. — Best. des Säuregrades oder Alkaligehaltes organ. Farbstofflsgg. (Sacher) 587. — Nachw. von Catechu in Seidenschwarzfärbungen (Weyrich) 587. — Rk. auf Gallenfarbstoff (Weiß) 1100.

Alkaloide. Farbrk. des Papaverins (Warren) 236. — Schnelle Best. von kleinen Mengen Heroin (Miller) 313. — Best. der Opiumtinkturen (Bohrisch etc.) 588. — Reinigung der Verdunstungsrückstände der Äther- u. Chloroformauszüge bei dem forensischen Nachweis der Alkaloide (Pereira) 588. — Schnellb. der Alkaloide in der Chinarinde (Lenci) 952. — Best. kleiner Mengen von Alkaloiden (Carlinfanti) 1101. — Hydrochloridmethode zur Best. von Alkaloiden (Beal etc.) 1200. — Gefährlicher Äther (van Itallie etc.) 1277.

Glucoside. Rkk. des Kombé- u. Gratus strophanthins, bzw. die Unterscheidung dieser Glykoside (Reichard) 491. — Mikrochemie des Aesculins u. Nachw. dieses Körpers in Aesculus hippocastanum (Tunmann) 1277.

Gerbstoffe. Nachw. des Gerbstoffes in der Pflanze u. seine physiolog. Bedeutung (van Wisselingh) 392. — Kastanienholzextrakt (Pollak) 441. — Levi-Orthmannsches Gerbstoffbestimmungsverfahren (Lauffmann) 442. — Gerbstoffgehalt von Coniferen der atlantischen Küste (Benson etc.) 492. — Best. von Gerbstoff (Dott) 531. — Anwendung von Nickelhydroxyd bei Gerbstoffbest. (Singh etc.) 1201.

Ätherische Öle. Best. des Cineols in Eucalyptusölen (Turner etc.) 181. — Best. von flüchtigen Estern in Citrusölen u. Extrakten (Albright etc.) 236. — Ameisensäure als Reagens in der Analyse äth. Öle (Simmons) 442. — Best. der Jodzahl in alkoh. Flüss. nach Hübl. Jodzahl äth. Öle (Marcille) 492. — Unters. über die durch reines Anisöl absorbierte Jodmenge (Morin) 492.

Harze. Unterscheidung von Natur- u. Kunstasphalt (Graefe) 588. — Asphaltprüfung (Gary) 589. — Wrkg. von kontrollierbaren Variablen auf den Durchdringungsgrad für Asphalt u. Asphaltzemente (Hubbard etc.) 952.

Kautschuk. Gummi. Viscositätsindex zur vorläufigen Beurteilung der Qualität (Gorter) 393. — Ausziehen von Gummi- u. Kautschukprodukten mit Aceton (Hutin) 531. — Unters. kautschukähnlicher Massen (Langer) 589.

Mineral- u. Erdöle. Jodabsorption u. die Neigung zur Schlammbldg. einiger Mineralöle (Radcliffe etc.) 1278.

Fette u. fette Öle. Biochem. Rk. ranziger Fette (Vintilescu etc.) 235. 896. 1199. — Unters. fetter pflanzlicher Öle mittels des Aräometers (Fischer) 346. — Wasser- u. Extraktbest. in Nahrungsmitteln (Scheringa) 440. — Best. des Schmelzpunktes von Fetten usw. (Knapp) 530. — Fettanalyse: Lösl. u. unlösl. Fettsäuren (Smith) 1098. — Geruchlos gemachte Trane u. ihre Erkennung (Marcusson etc.) 1273. — Feststellung der Herkunft gehärteter Fette u. Farbenrk. nach Tortelli u. Jaffe (Prescher) 312. — Verwendung u. Bewertung starrer Maschinenfette in chem. Betrieben (Winkelmann) 586. — Nachw. der Sterine mit Hilfe von Digitonin (Pfeffer) 906. — Best. des Glycerins in gehärteten Fetten (Normann etc.) 1199. — Säurezahlbestst. im Rohfett von Ölsaaten etc. (Beneschovsky) 1274. — Best. von Verfälschungen im chinesischen Holzöl (Brier) 180. — Neutralfettbest. in Türkischrotölen nach dem Herbigschen Acetonverfahren (Herbig) 180. — Serolog. Unterss. über pflanzliche Öle (Präcipitinrk.) (Popoff etc.) 271. — Best. der Ricinussäure in Ölpräparaten (Erban) 586. 1275. — Viscosität von Öl im roten Sandelholz etc. (Savill etc.) 1199.

Seifen Vereinfachung der exakten Fettsäurebest. in Sapo kalinus (Wende) 773. — Seifen- u. Waschpräparate (Stadlinger) 859. — Ein zur Herst. von flüss. Seife geeignetes Seifenpräparat. Prüfung von Seifen (François) 1099.

Wachs. Analyse von Bienenwachs (Salamon) 951. — Schmelzpunktbest. von Fetten u. Wachsen (Golodetz) 952. — Beurteilung von Bienenwachs (Berg) 1276. — Wachsanalyse, insbesondere von Bienenwachs u. Wollwachs (Richardson etc.) 1199.

Milch. Durchlässigkeit von Pukallfiltern für Milcheiweißkörper (Diesselhorst etc.) 234. — Verh. von Milch u. Milcheiweißkörpern in frischem u. gekochtem Zustande (Versell) 311. — Formaldehydfettquotient von Milch (Stutterheim) 440. — Unters. über die Steigerung der fettfreien Trockensubstanz beim Abrahmen von Milch (Tellera) 530. — Best. der Sucrose in kondensierter Milch (Knight etc.) 639. — Agglutination als Erken-

nungsmittel von Bacterium abortus in Milch (Cooledge) 950. — Maß der Inaktivierung der Milchperoxydase mittels Hitze (Zilva) 1197. — Milchunters. (Koning etc.) 1272. — Berechnung von Wasserzusatz bei Milchverfälschungen (Weich) 1273.

Butter. Beziehungen zwischen den Reichert-Meißl-, Kirschner- u. Polenskeschen Butterzahlen (Cranfield) 77.

Blut. Best. von Blutzucker (Pearce) 37. — Blutfarbentafel zur colorimetr. Best. der Hämoglobinmenge des Blutes (Lilliendahl-Petersen) 319*. — Unterss. über den Zuckergehalt des Blutes unter physiolog. u. patholog. Verhältnissen (Schumm) 585. — Colorimetr. Best. der Blutharnsäure (Höst) 682. — Best. des Zuckers im Blut (Gardner etc.) 1043; (Myers etc.) 1198. — Best. des Harnstoffs im Blutserum (Justin-Mueller) 1198.

Käse. Best. des Fettgehaltes im Käse (Wenger) 119; (Allemann) 951. — Käseunters. als Garantie für den Fettgehalt in der Trockensubstanz des Käses (Tijmstra etc.) 389.

Fleisch u. Fleischextrakte. Wasserbest. in Würsten (Holzmann) 585. — Wassergehalt von Fleischwaren (Feder) 772. — Beurteilung des Wassergehalts von Fleischwaren (Seel) 1198.

Enzyme etc. Wohlgemuthsche Methode zur Best. der Aktivität der Amylase bei Ggw. von Alkaloiden (Bodnár) 37. — Rk. zur Charakterisierung der Toxine (Ostromysslenski) 672. — Medizin. Pepsin (Delaunay etc.) 859. — Trockenorgane für die Abderhaldensche Rk. (Seiffert) 906. — Best. der Glyoxalase im Blut (Dudley) 1273.

Honig. Polarimetr. Saccharosebest. im Honig (Lehmann etc.) 1098.

Mehl, Teigwaren u. Brot. Unters. von Vollmehl durch Färbungsverss. (Schaffer) 386. — Unters. u. Beurteilung der Eierteigwaren mittels spez. Sera (Gothe) 387.

Serolog. Nachw. von Kartoffel u. Kartoffelpräparaten (Schlenk etc.) 180. — Best. des Wassergehaltes im Brot (Schaffer) 389. — Best. der Kartoffel im Brote (Rózsényi) 906. — Nachw. des beginnenden Verderbens im Mehl (Norzi) 1043. — Best. des Säuregrades in Brot u. Teigwaren (von Fellenberg) 1272. — Kochsalz- u. Aschenbest. im Brot (Knottnerus) 1272.

Schokolade u. Kakao. Best. der Stärke im Kakao mit Hilfe von Takadiastase (Revis etc.) 79. — Unters. von Kakao (Keller) 119; (von Lühmann) 310. — Fettbest. in Kakao u. Schokoladen nach der Extraktionsmethode (Kooper) 490. — Zentrifugalverfahren zur Fettbest. in Kakao u. Kakaoprodukten (Kooper) 490.

Tee. Best. des Kaffeins in Tee nach dem Sublimierverfahren (Philippe) 387. 529.

Wein. Freie u. gebundene Milchsäure im Traubenwein (Roettgen) 80. — Glycerinbest. in Weinen u. a. (Kalusky) 181. — Nachw. u. Best. von Citronensäure im Wein (Schaffer etc.) 389. — Best. der flüchtigen Säure des Weines im alkoh. Destillat (Hartmann) 586. — Beurteilung von Traubenwein, Obstwein u. Dessertwein wegen eines höheren Gehaltes an flüchtiger Säure (Jonscher) 683. — Nachw. der Verwässerung des Weines (Galeazzi) 1044. — Verfahren zur analyt. Best. des Bindungszustandes einzelner organ. Säuren im Wein (Baragiola etc.) 1276. — Vorhandensein u. Nachw. von Citronensäure im Weine (Wohack) 1276. — Einfluß der Neutralisation des Weines auf das spez. Gewicht des Destillates (Borntraeger) 312.

Essig. Nachw. von Ameisensäure in Essig (Szeberényi) 586.

Bier u. Braumaterialien. Bieranalyse mittels des Zeißschen Eintauchrefraktometers (Lehmann etc.) 1199. — Verwendbarkeit des Interferometers von Löwe-Zeiß in Brauereilaboratorien (Adler etc.) 1276. — Best. des Wassergehaltes in Würzen, Zuckerlsgg., Gerste etc. (Windisch etc.) 440. — Extraktbest. in der Gerste (Heintz) 1276.

Branntwein. Unters. von Trübungen in Branntweinen (Daniel) 271.

Gewürze. Colorimetr. Best. des Zimtaldehyds im Zimt (von Fellenberg) 390; Best. von Vanillin in Vanille (von Fellenberg) 391. — Best. des Pektins in Gewürzen (von Fellenberg) 530. — Wasserbest. in Gewürzwaren (Folpmers) 586. — Diazonitrork. mit p-Diazonitrobenzolchlorid. Nachw. von Gewürzen (Camilla) 952. — Prüfung von Pulvis Rhei compositus (Elsdon etc.) 312.

Drogen u. Samen. Mikrosublimation in der Drogenanalyse (Dezani) 1044.

Harn. Best. von Salzen der Galle im Urin mit Hilfe der Oberflächenspannungsmethode (Allen) 38. — Nephelometr. Best. von Purinbasen, einschließl. Harnsäure in Harn u. Blut (Graves etc.) 235. — Best. der Aminosäuren im Harne (Bang) 235. — Neue Indicanrkk. (Jolles) 312. — Best. kleiner Zuckermengen im Harn

(Nagasaki) 347. — Anwendung von Trockenhefe für die Unters. von Harnzucker (Bolland etc.) 347. — Permangan-(oder Urochromogen-)Rk. u. Diazork. (Bosch) 347. — Ermittlung eines Phenolglucuronsäureharnes (Franzos) 392. — Zuckerbest. im Harn mit Nitropropioltabletten u. andere Harnrkk. (Wolter) 441. — Klinischer Wert der älteren Harneiweißreagenzien (Droste) 441. — Trichloressigsäure als Eiweißfällungsmittel (Greenwald) 491. — Best. von Harnstoff (Mom) 587. — Eiweißnachw. im Harn mit der Salpeterkochprobe (Wolter) 587. — Quantitative Gewinnung des Salicyls aus dem Urin etc. (Thoburn etc.) 722. — Best. von Harnstoff im Harn durch die Ureasemethode (Fiske) 722. — Hilfsmittel bei Ausführung der Trommerschen Probe (Sauer) 773. — Eiweißnachw. im Urin (Liebers) 773. — Farbenrk. in Harnproben bei Magencarcinomen (Welwart) 773. — Nachw. von Galle im Harn u. a. (Lespinasse) 907. — Harnstoffbest. mit Urease im Urin (von Horváth etc.) 997. — Best. der Ameisensäure in reinen Lsgg. u. im Harn u. Titration des Kalomels (Riesser) 1044. — Farbenrk. in Harnproben bei Magencarcinom (Blumenthal) 1044. — Ikterus infolge von Einnehmen von Pikrinsäure (Guillaumin) 1099; (Pognan etc.) 1181. — Glucosurie u. Lactosurie (Farges) 1099. — Charakterisierung der Pikrinsäure im Harn (Grélot) 1100. — Best. von Allantoin im Harn in Ggw. von Glucose (Plimmer etc.) 1199. — Veränderung der Albuminurie durch intravenöse Injektion von Hühnereiweiß in der Blase (Hollande etc.) 1220. — Hg-Ureometer (Martin) 1200. — Harnbest. durch die Ureasemethode (van Slyke etc.) 1200. — Anomale Rk. bei Harnzuckerbest. mit Fehlingscher Lsg. (Cramer) 1276. — Anwendbarkeit von Trockenhefe für die Unters. von Harnzucker (Bolland) 1277; (Weidenkaff) 1277. — Ammoniak u. Aminosäure im Harn (de Graaff) 1277. — Nachw. reduzierender Zucker im Harn (Cramer) 1277.

Bakteriologische Untersuchung. Differenzierung der Pneumokokken u. Streptokokken durch Optochin (Nachmann) 271. — Bedeutung des Petroläthers für den Nachw. von Typhus- u. Paratyphusbakterien im Stuhl (Hall) 314. — Best. von Bakterienmengen (Bujwid) 394. — Unterss. über die Bedeutung des Colinachweises im Wasser u. der Eijkmanschen Methode (Sachse) 640. — Citrophen (Broeksmit) 859. — Färbemethoden der Granulationen, Kapseln, Sporen etc. bei Bakterien (Sartory etc.) 859. — Frage der Verwendbarkeit des Pferdefleischagars für die Bakteriendiagnostik (Geilinger) 907. — Verbesserter Säurefuchsinagar zur Typhus- u. Ruhrdiagnose (Kindborg) 907.

Arzneimittel. Kupfer- u. schwefelhaltiges Eisenpulver (Lücker) 81. — Sterilisationswert von Katacid u. die Bakterienfällung durch Eisenhydroxyd (Köthner) 120. — Wertbest. der Rhamnusrinden (Kroeber) 182; (Tunmann) 314. — Best. von freier Säure u. von Oxychloridlsgg. (Romijn) 313. — Gehaltsbest. organ. Silberpräparate (Herzog) 347. — Antifebrin u. Phenacetin. Pyramidon (Broeksmit) 443. — Eisen-Elarsontabletten 589. — Wertbest. des Podophyllins (Tanzen) 998. — Farbenrk. für Aloe (Stacy) 1201.

Textilmaterialien. Festigkeitsprüfung von Gespinsten u. Geweben aus tier. Fasern (Kraus) 182. — Best. der Salicylsäure in Konfitüren (Müller-Hoessly etc.) 388. — Best. der Undurchlässigkeit von Geweben (Le Roy) 722. — Eigenschaften der Schafwolle u. Untersuchungsmethode zum Nachw. geschädigter Wolle auf chem. Wege (von Allwörden) 953. — Analyse der Textilstoffe (Pontio) 1201. — Best. der Wärmedurchlässigkeit von Geweben (Bauer) 1278. — Prüfung der elast. Eigenschaften von gesponnenem Polsterhaar (Herzog) 1279.

Papier. Best. der Fettdichtigkeit von Pergamentersatz- u. Pergamynpapieren (Bartsch) 1279.

Brennstoffe. Unterschiede in der Beschleunigung der Kjeldahlisation von Kohle u. Koks (Margosches etc.) 120. —. Fehlerquelle bei der Elementaranalyse von Kohlen, die eine größere Menge kohlensaure Erden enthalten (Knublauch) 443.

Leder. Einfl. der Zerkleinerungsform des Leders auf die Untersuchungsergebnisse (Lauffmann) 38. — Ausziehen des Fettes aus Leder (Levi etc.) 444.

Tinte. Über Schwärze von Tintenflecken auf Papier (Mecklenburg) 774. — Gewichtsanalyt. Best. der Gerb- u. Gallussäure (Kempf) 1279.

Sprengstoffe. Anwendung der Trennung nach dem spez. Gewicht auf die Analyse von Bergwerksprengstoffen (Storm etc.) 1279.

Tabak. Best. des Nicotins in Tabak u. Tabakextrakten (Rasmussen) 1201.

Toxikologische, gerichtliche und klinische Analyse.

Mikrochem. Toxikologie (Tunmann) 313. Verss. zur prakt. Verwertung der Amboceptorablenkung (Tsurumi) 120. — Wassermannsche Rk. u. Präcipitation (Hecht) 314. — Thermolabiler syphilitischer „Immunkörper". Technik der Wasserschen Rk. (Busila) 394. — Abderhaldensche Rk. (van Slyke etc.) 443. — Ausfall der Wassermannschen Rk. bei Verwendung größerer Serummengen (Fischer) 589. — Mechanismus der Abbauvorgänge bei dem Abderhaldenschen Dialysierverfahren (Plaut) 774. — Fluorescenz der Hämoglobinderivv. u. ihre Bedeutung für den forensischen Blutnachw. (Heller) 998.

XIII. Technische Chemie und Patente.*)

Allgem. technische Verfahren.

Auslaugungen aller Art (Hanning) 123*. — Chem. Industrie in den Vereinigten Staaten Ende 1915 (Stone) 183. — Angewandte Chemie (Baekeland) 183. — Anorgan. Chem. Großindustrie (Hölbling) 348. — Anorgan. Großindustrie (Wäser) 348. — Chemiker u. chem. Industrie im Ausland (Diehl) 394. — Kriegschemie (Tschirch) 683. — Wirtschaftliche Lage der chem. Industrie in Österreich-Ungarn vor dem Kriege (Patek) 774. — Chemisches u. Technolog. aus kunstgeschichtlichen Quellenschriften. Heraklius (von Lippmann) 908. — Fortschritte der anorgan. Großindustrie (von Kéler) 908. — Chemiker u. chem. Industrie in Amerika (Diehl) 1101. — Metallrohre mit Holzfutter (Winkelmann) 1202. — Chem. Industrie Deutschlands u. Frankreichs in französ. Beleuchtung (Großmann) 1202. — Bulgariens chem. Industrie (Weiß-Bartenstein) 1202. — Chemie im Krieg (Cushman) 1202.

Krystallisation von heißen Salzlsgg. (Häberlein) 39*. — Erzeugung u. Erhaltung hoher Vakua (Rohlf) 123*. — Herst. u. Anw. von Oxydationsmitteln (Erban) 183. — Katalyse in der chem. Industrie (Fiori) 1045. — Kälteindustrie u. der Krieg (Hirsch) 1202.

Elektrochemie.

Herst. von Metallkohlekörpern (Preuss) 197*. — Trennung schwebender Teilchen von Gasen mittels hochgespannter Elektrizität 534*. — Galvanisches Element der Mercurioxydtype mit Zinkanode u. alkal. Elektrolyt (Enke etc.) 646*. — Trennung von Komponenten aus Gemischen, die Suspensions- oder Emulsionskolloide etc. enthalten (Elektro-Osmose Aktiengesellschaft[Graf Schwerin Gesellschaft]) 1001*.

Technologie des Wassers.

Einfluß der Algen der unter Wasser befindlichen Sandfilter auf die chem. Zus. des Wassers (Gizolme) 81. — Wassersterilisation durch ultraviolette Strahlen (von Recklinghausen) 81. — Behandlung von Wasser mit Hypochloriten (Race) 183. — Trinkbarmachen von mit Natriumhypochlorit behandeltem Wasser (Jörss) 240*. — Reinigung von Kesselspeisewasser (Koch) 320*. — Brauchbarmachung von natürlichem Wasser für gewerbliche Zwecke (Neff etc.) 352*. — Dest. Wasser (Bleicken) 494*. — Enthärtung von Wasser mit Kalk u. Soda (Anderson) 532. — Sterilisation des Wassers nach dem Chlorgasverfahren (Bach) 640. — Metalle u. Mörtelmaterial angreifende Wässer (Klut) 811. — Klärung u. Sterilisation von Wasser (Riedel) 818*. — Stand der Trink- u. Nutzwasserfrage (Graßberger) 860. — Austreibung von freier CO_2 u. H_2S aus Brunnenwasser (Breda) 958*. — Giftige Pilze u. Trinkwasser (Aubry etc.) 1202.

Technologie der Abwässer.

Klärung, Reinigung, Desinfektion der städt. u. Fabrikabwässer (Rohland) 38. — Biolog. Abwasserreinigungskörper (Messerschmidt) 39. — Verwertung der Bestandteile der städt. Abwässer (Besemfelder) 82. — Abwässerbehandlung (Hering) 82. — Oxydation von Sielwasser ohne Verwendung von Filtern (Ardern etc.) 183. 1203. — Filterwrkg. von Böden auf kolloidhaltige Wässer (Sack) 236. — Einfluß heißer Abwässer auf die Dichtungen von Steinzeugrohren u. Eigenschaften von Muffenkitt (Schmah) 348. — Kolloidtonreinigungsverfahren für Ab-

*) Patente siehe auch unter Apparate und unter den einzelnen Verbb. der Organischen, Pharmazeutischen etc. Chemie.

wässer der Zuckerfabriken (Rohland) 532. — Abwasserreinigung (Dunbar) 590. — Reinigung des Sielwassers durch Lüftung in Ggw. von aktiviertem Sielschlamm (Barton etc.) 640. — Verwertung von Chlormagnesiumablaugen der Kaliindustrie (Chemische Fabrik Buckau) 686*. — Kolloidton (Rohland) 908. — Berechnung der Salzlsgg., die von der fabrikator. Verarbeitung des Carnallits u. Hartsalzes im Elb- u. Weserstromgebiet zum Abfluß gelangen (Precht) 953. — Verwertung der Bestandteile städt. Abwässer (Fischer) 1202; (Besemfelder) 1202. — Abwässer aus Leim- u. Kunstdüngerfabriken (Batèk) 1203.

Filter.

Filtersteine für Trinkwasser (Schuler) 319*. — Filterkörper (Hambloch etc.) 724*. — Filtermaterial aus Kieselsäure (Bröcking) 814*. — Filter für Flüss. (Pfeifer & Langen) 913*.

Komprimierte Gase und Bomben.

Poröse Füllmasse für Behälter zur Aufspeicherung von in Flüss. gelösten explosiblen Gasen (Pintsch) 816*.

Metalloide.

Schwefligc Säure (Lehmann) 957*. — Industrie der Mineralsäuren 1915 (Reusch) 1280.

Aufarbeiten der Abfallschwefelsäure bei der Benzolfabrikation unter Vermischung derselben mit ammoniakhaltigem W. (Phönix Akt.-Ges. für Bergbau u. Hüttenbetrieb) 193*. — Kontaktsubstanz zur Erzeugung von SO_3 (Badische) 1048*. — Nutzbarmachung von Salpeterkuchen (Grossmann) 1203.

Salzsäurefabrikation (Friedrich) 908. — Reinigung von Handelssalzsäure (Coignard) 532.

Konzentration von HNO_3 im Gegenstrom mit Schwefelsäure (Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof Aktieselskab) 238. — Stickstoff-Sauerstoffverbb., insbesondere Stickoxyde, mit Hilfe freien Stickstoffs (Lachmann) 349*. — Verwendung von Stickoxyden aus Ammoniak für den Bleikammerprozeß (Petersen) 1203.

Ammoniak (Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen) 124*. — Stickstoffoxyde u. Ammoniak (Farbwerke) 192*. — Trocknen von geschleudertem Ammoniumbicarbonat auf chem. Wege (Chemische Fabrik Brugg) 193*. — Ammoniak (Classen) 238*; (Torfentgasung Stauber) 594*. — Wiedergewinnung von NH_3 aus Abfalllaugen (Knoedler) 492. — Gewinnung von Ammoniumsulfat u. Teer aus den Generatorengasen der Gasfabriken (Dralle) 590. — Zur Nutzbarmachung des Harnstickstoffs auf industriellem Wege (Dafert etc.) 590. — Chlorammonium (Badische) 643*. — Arbeiten mit Wasserstoff etc. unter Druck u. erhöhter Temp., insbesondere zur Herst. von Ammoniak (Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen) 686*. — Gewinnung des in den Gas- u. Waschwässern der Gasanstalten etc. enthaltenen gebundenen Ammoniaks (Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft etc.) 776*. — Holzkohlenfilter für Abgase bei Herst. von schwefelsaurem Ammonium (Reinhard) 811. — Erzeugung von Stickoxyden aus Ammoniak für den Bleikammerprozeß (Schüphaus) 908. — Fixation von atmosphär. N (Summers) 998. — Ammoniumsulfatgewinnung (Bertelsmann) 1203.

Körper aus körnigem oder pulverförmigem Bor etc. (Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft) 318*.

Aufschließen von Doppelsilicaten etc. bei hoher Temp. (Siemens & Halske) 317*. — Herst. gefällter amorpher Kieselsäure unter gleichzeitiger Darst. von schwefelsaurem oder schwefligsaurem Kalium oder Natrium (van Baerle) 863*.

Absorption von Gasen durch Flüss. unter Druck (Gesellschaft für Lindes Eismaschinen) 123*. — Wasserstoff (Näher etc.) 192*; (Pictet) 192*; (Schaefer) 815*. — Wasserstofferzeugungsanlage (Schaefer) 238*. — Methan oder Wasserstoff aus Abwässern (Kessener) 350*. — Wasserstoffgaserzeuger (Schaefer) 535*. — Wasserstoffgas aus Eisen u. Wasserdampf (Näher etc.) 594*. — Wasserstoffgewinnung im Kriege (Sander) 811. — H u. N, bzw. Gemische beider Gase aus Wasserdampf u. Luft u. Eisen (Messerschmitt) 955*.

Alkalien und leichte Metalle.

Umwandlung von Steinsalz in voluminöses Konsumsalz (Damman) 863*. — „Hüttensalz" des Salzwerks Heilbronn u. seine Verwendung zu Nahrungs- u. Genußmittelzwecken (Lehmann) 908. — Bleichsoda (Ewers) 1203.

Gewinnung von K aus Feldspat (Quinney) 184. — Denaturierung von Kalium- u. anderen Salzen (Issleib) 317*. — Kaligewinnung aus Silciaten (Borgström) 444. — Aussichten der Entwicklung einer amerikan. Kaliindustrie (Stutzer) 723. — Kaliumcarbonat (Esch) 863*. — Kühlen

u. Trocknen von heißen Löserückständen der Chlorkaliumfabrikation (Bothner) 1103*. — Pottasche aus Feldspat 1280.

Wiedergewinnung von Kalk aus Laugenabwässern (Payne) 493. — Kalkstickstoff (Frank etc.) 590; (Arndt) 590.

Bariumindustrie in den Vereinigten Staaten seit dem Krieg in Europa (Toch) 184. — Bariumoxyd (Lampe) 494*. — Ausnutzung der bei thermochem. Rkk. in geschlossenen Räumen auftretenden brennbaren Gase als Heizmittel für den Prozeß (Siemens & Halske) 1048*.

Magnesiareiche Erzeugnisse aus Gemischen von $MgCO_3$ u. $CaCO_3$ (Harburger Chemische Werke Schön & Co.) 320*. — Verf., bindungsträge Magnesia durch Behandeln mit Wasserdampf zu beleben (Grundmann etc.) 688*. — Herst. kaustischer Magnesia von hoher Reaktionsfähigkeit gegenüber Chlormagnesiumlsgg. u. dgl. aus krystallinischem Magnesit (Austro-American Magnesite-Company) 1002*.

Doppelverbb. des Aluminiumfluorids u. NaF aus Kieselfluornatrium u. Tonerde (Humann, R. Teisler) 83*. — Schmelzen von Zirkonoxyd, Thoroxyd etc. (Podszus) 536*. — Adsorptionsfähigkeit der Tone, Kaoline, Talke (Rohland) 590.

Gewinnung der in Zirkonverbb. enthaltenen wertvollen Bestandteile (North Kommandit-Gesellschaft) 88*. — Pulver aus Bor, Titan, Zirkon (Ehrich & Graetz etc.) 123*. — Gewinnung von reinem Zirkondioxyd etc. aus natürlicher Zirkonerde (Herzfeld) 686*.

Glas- und Tonwaren.

Neues Glas u. Anwendung der niedr. Reflektivität des Glases für strahlende Hitze (Sullivan etc.) 493. — Elektrolyse des Glases (Speranski) 683. — Wasserglasglasuren (Berge) 1280.

Gasdichtes Einschmelzen von Metalldrähten in Quarzglas etc. (Ehrich & Graetz etc.) 647*.

Viscosität von Porzellanmassen mit hohem Feldspatgehalt (Bleininger etc.) 184. — Verwendung keramischer Rohmaterialien u. Zus. feinkeramischer Massen auf Grund chem. Analyse (Dorfner) 184. — Abhängigkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Hartporzellan von der Brenntemp. (Rieke etc.) 444. — Tonerde-Kieselsäureverhältnis auf das Verhalten von Porzellanglasuren (Rieke etc.) 591. — Reinigung von Ton- u. Kaolinschlämmen (Richter & Richter) 1212*.

Zemente, Kitte u. Baumaterialien.

Hydratbldg. von Portlandzement (Klein etc.) 121. — Zemente (Gresly) 320*. — Zerstörung von Beton durch Schwefelwasserstoff (Heyer) 591. — Verh. von Portlandzementmörteln in verschiedenen Salzlsgg. (Rodt) 591. — Beton (Houben) 1104*.

Farben, die in Beton die Elektrolyse verhindern (Gardner) 39. — Festhaftende u. widerstandsfähige Schicht auf Mauerwerk usw. (Frank) 88*. — Nachbehandlung frisch mit hydraulischen Bindemitteln hergestellter Kunststeine (Bock) 240*. — Angreifbarkeit von Beton durch Sulfate (Sartori) 445. — Ein zur Imprägnierung von Mörtelmaterialien etc. geeignetes Prod. (Flexer) 537*. — Für Außenputz geeigneter Mörtel (Brinkmann) 724*.

Metallurgie.

Metallhüttenwesen (Nugel) 909. — Metalle (Troeller) 1104*.

Aufbereitung.

Verhinderung des Zerfallens von Eisenerz u. Eisenerzbriketts unter der Einw. heißer kohlenoxydhaltiger Gase während der Verhüttung (Det Norske for Elektrokemisk Industrie Aktieselkapet) 275*. — Metallurgisches Behandeln von Erzen u. dgl. (Metallbank) 318*. — Verwendung von Rohkohle im Hochofenbetrieb (Lange) 1203.

Erhöhung der Citronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure in Thomasschlacken (Haenel) 185. — Verf., flüss. Schlacke stark porös erstarren zu lassen (Schol) 447*.

Eisen.

Ununterbrochenes Blankglühen von Eisen- u. Metallwaren (Möllhoff) 275*. — Titanfreies Eisen aus titanhaltigen Eisensanden (Ledeboer) 646*. — Chemie der eisernen Kriegsmünze (Lucas) 1203.

Verhalten von Schwefel im Hochofen (Osann) 909.

Desoxydieren von Flußeisen etc. (König) 447*. — Einfluß des Kalk-Kieselsäureverhältnisses der Schlacken auf die Betriebsergebnisse des Hochofens (Blum) 684. — Entschwefelung bei der Roheisendarst. (Lindeman) 684; (Blum) 1203. — Desoxydieren von Flußeisen etc. durch Behandlung im flüss. Zustande mit Gleichstrom (König) 865*. — Schmiedeverss. mit Flußeisen u. Stahl (Oberhoffer etc.) 909. — Einfluß der Wärmebehandlung auf die Kerbzähig-

keit, Korngröße u. Härte von kohlenstoffarmem Flußeisen (Pomp) 909.

Gußeisenindustrie (Johnson) 82. — Verhalten von Eisen gegenüber von Wasser u. wss. Lsgg. im Dampfkessel (Bosshard etc.) 909.

Verss. mit kaltgezogenem u. wieder angelassenem Flußeisen (Bauer) 1281.

Moderne Stahlarten u. deren Behandlung durch Hitze (Abbott) 82. — Koerzitivkraft von Stahl u. Eisen in ihrer Abhängigkeit von der Temp. (Gans) 315. — Verss. über die Korrosion von Molybdänstahl (Aitchison) 315. — Nachw. der α-β-Umwandlung der reinen Kohlenstoffstähle mittels der therm. Ausdehnung (Driesen) 445. — Korrosion von Eisen u. Stahl (Whyte) 999. — Physikal. u. chem. Faktoren bei der Korrosion (Desch) 999. — Relative Angreifbarkeit des Eisens u. Stahls (Friend) 999.

Bessemerprozeß (Bauer) 1281.

Unedle Metalle.

Elektr. Ofen zur Gewinnung von Zink (Imbert Process Company) 88*; (Specketer) 648*. — Kondensation von Metall-, insbesondere Zinkdämpfen im elektr. Ofen (Aktiesellkapet Metalforedling) 200*. 688*. — Zink (Fleischer etc.) 276*. — Zinkgewinnungsverfahren nach Roitzheim u. Remy (Liebig) 910.

Unters. von schmelzbaren Zinnpfropfen für Dampfkessel (Burgess etc.) 185. — Zinn (Rueb) 200*; (Rueb) 447*.

Gefahrlose Entleerung der Bleiweißoxydierkammern (Farbwerke Aktien-Gesellschaft) 198*. — Für Mennigegewinnung geeignetes Prod. (Jansen) 1001*.

Struktur von Kupferniederschlägen aus der techn. Galvanoplastik (Sieverts etc.) 394. — Eigenschutz für Kupfer u. Kupferlegierungen gegen die zerstörende Einw. des Seewassers (Tietzens Eidam) 648*. — Metallurgie des Kupfers (Hofmann) 910.

Wolfram- oder Molybdäncarbid etc. für Werkzeuge etc. (Voigtländer & Lohmann, Metall-Fabrikations-G.) 124*. — Vanadinreiche Niederschläge (Fester) 192*. — Kobalt oder Nickel in metall. Form (Burlet) 957*. — Metalldrähte,- fäden oder -bänder (Pintsch) 1212*.

Umschmelzen von Ferromangan, Ferrosilicium u. anderen Kohlenstoff aufnehmenden Legierungen in elektr. Öfen (Gesellschaft für Elektrostahlanlagen etc.) 197*. — Elektrolyt. Bronzeniederschläge (Treadwell) 352*.

Edle Metalle.

Edelmetalle aus Kiesen (Gewerkschaft Hoffnung Christine) 200*.

Verarbeitung der Metalle.

Verf. u. Vorrichtung, flüss. Metall etc. unter explosionsartigem Druck in Formen zu gießen (Straus) 724*.

Galvanotechnik 1914 (Neukam) 315.

Verf. zur Herst. weißer Emaillen unter Verwendung von Metalloxydhydrat als Trübungsmittel (Vereinigte chemische Fabriken Landau, Kreidl, Heller & Co.) 123*. — Emailglasur auf Eisen unter Anwendung eines metallischen Bindegliedes (Westf. Stanz- und Emaillierwerke A.-G. vorm. Kerkmann) 200*. 398*. — Emaillen u. Glasuren unter Verwendung von Schwefelzink (Haën, Chemische Fabrik „List“) 239*. — Widerstandsfähigkeit neuerer Emaillen u. Lacke gegenüber chem. Agenzien (Krumbhaar) 592.

Erzeugung von Silberüberzügen auf Metallen etc. (Geserick) 319*. — Überziehen von metallischen Gegenständen mit Metallen (Kuhn) 866*.

Beizen von Metallgegenständen (Grüber) 866*.

Zuckerfabrikation.

Saturieren von Zuckersäften (Kuhl) 320*. — Kalken von Rübenrohsäften (Müller) 398*. — Rübenzuckerfabrikation (von Lippmann) 493. — Saturation überhaupt u. insbesondere mit 1% Kalk (Hudec) 493. — Rübenzuckerindustrie (Gröger) 953. — Auslaugung von Rübenschnitten (Philipp) 320*.

Entzuckerung von Melasse durch Fällung oder Ausscheidung von Zuckerkalk (Daude) 121. — Zus. böhm. Melassen (Staněk) 121. — Korrektionstabelle für Zuckerfabrikchemiker nebst einigen zuckertechn. Formeln (Glaser) 185. — Melassebldg. vom phasentheoret. Standpunkt (van der Linden) 811. — Unterss. über Saturationsgeschwindigkeit (Staněk) 910. — Vergleich des Wertes verschiedener keimtötender Mittel für die Anwendung in Rohrzuckerbetrieben (Owen) 1204. — Entzuckerung von Melasse durch Kalk mittels Auslaugung oder Elution des Zuckersaftes (Daude) 1281.

Kohlenhydrate.

Handelsglucose u. ihre Verwendung (Rolfe) 315.

Unschädlichmachung u. Verwertung der Sulfitablauge aus Holzzellstoffabriken (König) 1204.

Produkte der Gärung.

Verwendung von Rohrzucker in den österreichischen Brauereien (Weinwurm) 186. — Chemie der Gärungsgewerbe (Baudrexel) 395. — Alkoh. Gärung, ihre Zwischen- u. Nebenprodd. (Kossowicz) 1204.

Basen zur Reinigung des A. aus Sulfitablaugen (Kiby) 316. — Spiritus- u. Spirituspräparateindustrie (Rüdiger) 395. — Alkohol aus Kaktuspflanzen (Thatcher etc.) 775*. — Alkohol u. Aceton durch Gärung mit Bacillus macerans (Farbenfabriken) 813*. — Reifen von Spirituosen in Fässern (Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland) 862*. — Alkoholverluste u. Veränderungen im Alkoholgehalt des Whiskys bei der Lagerung in amerikan. Brennereien (Foth) 1205.

Alkoholarme Biere (Hinterlach) 349*. — Pasteurisieren von Flüss., besonders von Bier, in Flaschen (Weymar) 862*. — Brauverfahren (Breker) 862*. — Zumaischen von Rohrzucker u. Inversion desselben beim Werdegang des Bieres (Schönfeld etc.) 1281. — Einfluß vermehrter Hopfengabe auf den Eiweißgehalt der Würze etc. (Heuß) 1281. — Schicksal der Monohexosen auf dem Werdegang des Bieres (Schönfeld etc.) 1282. — Harze aus Hopfen verschiedener Gegenden (Russell) 493. — Selbstgärung der Weintraube (Pantanelli) 316. — Säuerungsverlauf in Schnellessigbildnern (Janke etc.) 1205. — Gewinnung von Eisessig aus wss. Essigsäure (Galitzenstein) 1282.

Fette und Wachs.

Fette, Öle u. Wachsarten 1914 (Herbig) 316. — Fettindustrie, Seifen-Riechstoffindustrie u. Pharmazie (Alexander) 1205.

Ölgewinnung aus bituminösen Mineralien (Ziegler) 197*. — Gewinnung u. Reinigung von Abfallfetten u. Abfallölen (Löb) 316. — Fetthärtung mittels Nickeloxyden (Meigen) 316. — Fabrikation von Lanolin (Lach) 316. — Molekulargewichtsbest. von pflanzenartigen Ölen (Backer) 395. — Türkischrotölartige Prodd. (Schmitz) 398*. — Katalyt. Bleichen von Palmöl (Sastry) 445. — Bleichen u. Raffinieren dunkler Fette u. Öle (Keutgen) 445. — Hydrieren von Ölen (Hamburger) 592. — In Fetten vorkommende Sterine u. ihr Verhalten beim Hydrieren (Marcusson) 592. — Fetthärtung durch katalyt. Anlagerung von Wasserstoff (Frerichs) 641. — Polymerisation von chinesischem Holzöl (Schumann) 642. — Abscheidung von Fettstoffen aus wss. Emulsionen, die unl. Erdalkalicarbonat oder -sulfit in fester, fein verteilter Form enthalten (Bottaro) 647*. — Fettquellen (Neuss) 811. — Vollständig hydrierte Fette (Mannich etc.) 812. — Fette Öle im Lichte der mesomorphen Polymerisation (Kronstein) 1045. — Baumwollsaat u. Produkte daraus (Schanz) 1205. — Traubenkernöl (Uflerbäumer) 1206. — Härtung von Fetten (Sjöquist) 1206; (Herzog) 1282. — Fettanalyse u. Fettchemie 1915 (Fahrion) 1282.

Knochenfett u. seine Vorbereitung zur Verarbeitung für die Zwecke der Seifenfabrikation (Rosauer) 445. — Talk in der Seifenfabrikation (Rohland) 446. — Bedeutung der Varrentrappschen Rk. für die Fett- u. Seifenindustrie (Schrauth) 446. — Seifenpräparate mit Rohrzuckerzusatz (Boes etc.) 593. — Seifenpulver (Weber & Seeländer, Maschinenfabrik) 647*. — Seifenersatz (Schelenz) 813; (Herxheimer) 1206. — Mittel zum Waschen der Hände (Schneider) 813. — Emulgierende Wrkg. von Seife (Shorter etc.) 953. — Kalk- u. Magnesiaseifen (Fahrion) 1206. — Kolloidveranlagte Silicate in der Seifenfabrikation (Rohland) 1206. — Zuckerseife (Kind) 1206. — Seife aus Linoxyn (Fritz) 1282.

Talk als Schmiermittel (Rohland) 532. — Schmiermittel (Steffens) 647*. — Graphithilfsschmiermittel Kollag u. Oildag (Freundlich) 1206.

Färberei.

Färberei (Halle) 593. 910.

Feine Verteilung von in Wasser unlöslichen Farbstoffen (Badische) 83*. — Lage des deutschen Farbstoffgeschäfts in den Vereinigten Staaten (Schmidt) 396. — Lage der Farbstoffindustrie in den Vereinigten Staaten (Grosvenor etc.) 532; (Norton) 533. — Anilinindustrie, vom Standpunkt des Fabrikanten aus betrachtet (Schoellkopf) 533. — Farbstofffrage (Matthews) 534. — Farben u. Ostwalds neues absolutes Farbensystem (Krais) 999. — Färbeprozeß (Pfeiffer etc.) 1207.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Bleichen von Textilstoffen mittels Persalze (Stárek) 238*.

Färben, Appretieren, Drucken

Färbungen auf der pflanzlichen Faser (Badische) 83*. — Färben mit Küpenfarbstoffen (Wedekind & Co.) 83*.

191*. — Chem. u. mikroskop. Unterss. feldgrauer Stoffe (Seel etc.) 186. — Erzeugung von Färbeeffekten (Ruggeri) 349*. — Echte gemischte Färbungen mit Küpen- u. Beizenfarbstoffen (Wedekind & Co.) 349*. — Wollfärberei u. Farblackbereitung geeigneter gelber Disazofarbstoffe (Farbwerke) 350*. — Erzeugung echter, schwarzer Färbungen auf Baumwolle (Farbwerke) 396*. — Kann beim Färben mit Helindonfarbstoffen Schädigung der Wollfaser durch Natronlauge eintreten ? (Beil) 446. — Präparate für Indigogärungsküpe (Farbwerke) 594*. — Herst. echter Drucke auf der Textilfaser (Farbenfabriken) 685*. — Zur Farbstoffherstellung geeignete Präparate in trockener oder Pastenform (Griesheim-Elektron) 776*. — Färben von Pelzen, Haaren, Federn u. dgl. (Farbwerke) 813*; (Fresenius etc.) 814*. — Chem. u. physikal. Unterss. feldgrauer Sommerstoffe (Seel etc.) 860. 1282. — Licht- u. Wetterechtheitsprüfungen feldgrauer u. grauer Stoffe (Seel etc.) 860. — Erzeugung von echten Tönen auf der Wollfaser (Farbenfabriken) 863*. — Eisfarbenerzeugung mittels der neuen Naphthole der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron (Kunert) 911. — Wrkg. der Verdickungen in Druckfarben (Haller) 999. — Druck von Textilstoffen (Farbenfabriken) 1048*. — Militär. Ausrüstungsgegenstände (Pomeranz) 1282. — Feststellungen über die Bldg. von Schwefelsäure auf Schwefelschwarzfärbungen (Zänker etc.) 1282.

Farbstoffe.*)

Teerfarbstoffe u. Paiges Gesetzantrag (Stonebraker) 186; (Hesse) 186. — Darst. von substantiven Farbstoffen (Farbenfabriken) 197*. — Acridonartige Beizenfarbstoffe (Cassella) 350*. — Dianisidinblau (Pokorny) 911. — Körperfarben (Badische) 914*. — Erzeugung von Anilinschwarz (Ehrenzweig) 1210*. — Fabrikation organ. Farbstoffe durch die franz. Industrie (Wahl) 1283. — Eisencyanfarben (Bock) 1283.

Küpenfarbstoffe. Küpenfarbstoffe (Farbwerke) 87*; (Erban) 593.

Monoazofarbstoffe. Monoazofarbstoffe (Griesheim-Elektron) 84*; (Aktienges. für Anilin-Fabrikation) 1286*. — Beizenfärbender Monoazofarbstoffe (Farbenfabriken) 350*. — o-Oxymonoazofarbstoffe (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) 956*. — Azofarbstoffe 1104*. — Gelbe, unlösliche Azofarben auf der Faser (Farbwerke) 1210*. — Mono- u. Disazofarbstoffe (Hausmann) 1212*.

Polyazofarbstoffe. Grüne substantive Trisazofarbstoffe (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) 40*. — Sekundäre Disazofarbstoffe (Cassella & Co.) 84*; (Geigy) 85*. — Substantive Polyazofarbstoffe (Farbwerke) 494*. — Diazofarbstoffe (Farbenfabriken) 494*. 536*. — Nachchromierbare o-Oxydisazofarbstoffe (Basel) 537*. — Nachchromierbare grüne sekundäre o-Oxydisazofarbstoffe (Chemische Fabrik vormals Sandoz) 1212*.

Woll- u. Baumwollfarbstoffe. Monoazofarbstoffe für Wolle (Farbenfabriken) 40*. — Walkechte substantive Disazofarbstoffe für Wolle (Badische) 40*. — Sauerfärbende Wollfarbstoffe der Anthrachinonreihe (Farbenfabriken) 87*. — Darst. gelber Wollfarbstoffe (Badische) 198*. — Schwarze Färbungen auf Wolle (Farbenfabriken) 776*. — Anilinschwarz mit Hilfe eines Diamins (Ehrenzweig) 860.

Baumwolle in bordeauxroten Nuancen färbender Trisazofarbstoffe (Cassella & Co.) 957*. — Schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (Cassella & Co.) 1288*.

Mineralfarben, Anstriche, Lacke, Firnis, Klebstoffe etc.

Seltsame Farbenerscheinung (Gardner) 82. — Farblacke u. Füllfarben (Ostwald) 186. — Farblacke (Badische) 351*. — Lack aus Polymerisationsprodd. organ. Vinylester (Griesheim-Elektron) 594*. — Konstitution des Ultramarins (Puchner) 723. — Mennige (Milbauer) 1101. — Verwendung des Linoxyns zu Anstrichzwecken (Fritz) 1207. — Linoxynlsg. als Firnisersatz (Fritz) 1207.

Trocknende Öle aus den hochsied. Teilen von Terpentinrückständen (Chemische Fabrik Flörsheim, H. Noerdlinger) 275*.

Dem Gummi arabicum ähnlicher Klebstoff (Farbenfabriken) 646*. — Ersatz für Leim u. andere Klebmittel (Lehmann etc.) 687*. — Holzleim aus Stärke, Alkali u. Wasser (Perkins Glue Company) 687*. — Kolloidchemie u. Leimindustrie (Sauer) 723.

Tinte. Weiße Tinte (Wagner) 199*. — Entfernung von Zeichentusche aus Pausleinen (Franz) 349*. — Sympathetische Tinten (Vanino) 685.

Photographie.

Bilder auf photographischem Wege (Christensen) 319*. 538*. — Rk. zwischen Alkalien u. Metol u. Hydrochinon in

*) Siehe auch: Organische Chemie.

photograph. Entwicklern (Frary etc.) 358. — Stellenweises Abschwächen, Verstärken oder Färben photographischer Schichten (Klimsch & Co.) 648*. — Tellurtonbad für photograph. Silberbilder (Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering) 688*. — Gegen Röntgenstrahlen etc. empfindliche photograph. Platten (Arnold etc.) 724*.

Harze, ätherische Öle u. Riechstoffe.*

Öllösliche Phenolaldehydharze (Chemische Fabriken Albert etc.) 318*.

Eucalyptusölindustrie in Californien (Tompkins) 187. — Fixierungsmittel für Geruchs- u. Geschmackstoffe (Sachse & Co.) 87*. — Beziehung zwischen Konstitution u. Geruch (Marchand) 188; (Krais) 1208. — Gewichtsverlust von Moschus in einem trocknen Luftstrom (Bazzoni) 237. — Fabrikation synthet. Riechstoffe in der franz. Industrie (Dupont) 1102. — Kolloidchemie u. Parfümeriefabrikation (Rohland) 1207. 1208. — Fixierungsmittel (Hegel) 1284.

Kautschuk.*)

Kautschukersatzstoff (Bayer) 88*. — Kautschuk aus einheimischen Euphorbiaceen (Dieterich) 121. — Vulkanisationsverss. mit Plantagenparakautschuk. Ursache der Variabilität (Eaton etc.) 187. — Vulkanisation von synthet. Kautschuk (Ostromysslenski) 703. — Mechanismus der Vulkanisation von Kautschuk (Ostromysslenski) 774. — Heißvulkanisation von Kautschuk mit Hilfe von Nitroverbb. in Abwesenheit von Schwefel (Ostromysslenski) 786. — Heißvulkanisation von Kautschuk mit Hilfe von Peroxyden oder Persäuren in Abwesenheit von Schwefel (Ostromysslenski) 787. — Wrkg. von Aminen u. Metalloxyden bei der Vulkanisation von Kautschuk (Ostromysslenski) 911. — Kalte Vulkanisation von Kautschuk mit Hilfe von Schwefel, oder Trinitrobenzol oder Benzoylperoxyd (Ostromysslenski) 911. — Vulkanisation von Kautschuk mit Hilfe von Halogenverbb. u. a. (Ostromysslenski) 954. — Vulkanisation von Kautschuk mit molekularem O etc. (Ostromysslenski) 955. — Vulkanisation des Kautschuks (Hinrichsen etc.) 1283.

Faserstoffe.

Widerstandsfähigkeit von Geweben gegen Verschleiß (Pinagel) 276*. — Faser- u. Spinnstoffe 1915 (Massot) 1000. — Amerikanische Baumwollindustrie vom Standpunkt des techn. Chemikers (Dannerth) 1208. — Juteerzeugung Deutschlands u. des übrigen Europas (Gschwender) 1208. — In der Textilveredelungsindustrie angewandte Säuren etc. (Heermann) 1284. — Netzbarkeit u. Unnetzbarkeit der Gespinstfasern (Pomeranz) 1284.

Weichmachen von Baumwollstoffen mit Säure (Lester) 188. — Reinigen von Nitrierbaumwolle (Röhrig) 240*. — Rolle der Fette in den Reinigungsprozessen der rohen Baumwolle (Freiberger) 446. — Ägyptens Baumwollkultur (Gschwender) 912. — Reinigungsprozeß für rohe, zum Rauhen bestimmte Baumwollgewebe (Freiberger) 1208.

Als Ersatzstoff für Flachs etc. brauchbare Fasern aus Cyperus papyrus L. (Hoering) 647*.

Verfahren, Militärtuche u. Gewebe wasserdicht zu machen (Le Roy) 685. — Verbrennung der Wolle (Lucchini) 1102.

Erschwerung der Seide mit Stannichlorid als chem. Rk. (Fichter etc.) 188. — Entbasten von Seide etc. (Schmid) 318*. — Zinnphosphaterschwerung der Seide (Ley) 348. — Beschweren von Seide (Schmid) 776*. — Entbasten etc. von Seide u. ähnlichen Fasern (Buschhüter etc.) 816*. — Theorien der Seidenbeschwerung (Heermann) 1284.

Schäden beim Bleichen von Leinen- u. Baumwollgeweben (Briggs) 1047.

Reinigen des Filtrierpapieres mit Flußsäure (Gawalowski) 82. — Reinigen von Papier von Druck- u. Schriftzeichen (Kurtz-Hähnle) 124*. — Härten von Filtrierpapier (Rankin) 189. — Mineralische Bestandteile der Abfallaugen der Cellulosefabrikation etc. (Moore) 319*. — Nutzbarmachung der Abgase der Sulfitcellulosefabrikation zur Herst. von Kochsäure (Bergström) 688*. — Durchsichtig-, Luft- u. Wasserdichtmachen von Papier unter Benutzung von Öl etc. (Oeser) 817*. — Unschädlichmachen des Harzes der für die Papierfabrikation bestimmten Holzcelluose mit Hilfe eines Füllstoffes (Lagermarck etc.) 866*. — Wiedergewinnung der beim Sulfitzellstoffkochverfahren abgeblasenen schwefligen Säure (Thorne) 1212*. — Normalpapiere (Herzberg) 1284. — Einfluß des Lichtes auf Papier (Liesegang) 1219.

Künstliche Massen.

Plast. Massen aus Hefe (Blücher) 237. — Sterilin. (Gummiersatz) (Marckwald

*) Siehe auch: Organische Chemie.

etc.) 237. — Dauernd modellierfähig bleibende Masse (Thiele) 276*. — Horn- oder hartgummiähnliche Massen aus Hefe mit oder ohne Zusatz anderer Substanzen u. Formaldehyd (Blücher etc.) 276*. — Plastische Massen aus Faserstoffen u. Bindemitteln (Reif) 688*.

Künstliche Seide etc.

Spinnlsgg. (Ver. für Chem. Industrie) 352*.

Holz.

Nebenprodd. von der zersetzenden Dest. der westlichen Coniferen (Benson etc.) 189. — Chemie u. Verwertung des Holzes (Acree) 189. — Hartholzdestillationsindustrie (Withrow) 189. — Fichtenholzabfallverwertung (Teeple) 190. — Entfärbung von Ahorn in der Röste (Judd) 190. — Herst. von Äthylalkohol aus Holzabfällen. Hydrolyse des Weißfichtenholzes (Kressmann) 190. — Westliche Lärche als Rohmaterial bei der Herst. von Äthylalkohol aus Holzabfällen (Kressmann) 190. — Ammoniumhydroxyd bei der Extraktion von Harz aus Holz (Benson etc.) 190. — Dest. von Holz der Douglasfichte bei hoher Temp. (Tremper) 190. — Nicht explosible, für Holzkonservierung geeignete Präparate (Bub) 199*. — Konservieren von Holz (Bub) 199*. 398*. — Verdichten von Holz (Pfleumer etc.) 1288*.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Gewinnung von Staub u. Brikettierung mit Staub aus Pech, Asphalt etc. (Fohr etc.) 122*. — Brennstoffbrikette (Duran) 191*. — Rauchfragen (Jurisch) 493.

Verss. zu Commentry über Kohlenstaubentzündungen (Taffanel) 121. — Destillationsunters. deutscher Steinkohlen (Simmersbach etc.) 122. — Verwendung von Briketts mit Kalkzusatz (Donath) 238. — Brikettierverf. (Richter) 534*. — Gewinnung u. Wiederbelebung von Entfärbungskohle großer Entfärbungskraft (Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion) 594.* — Ausnutzung des Kokses als Heizstoff (Naumann) 912. — Reine Kohle (Société anonyme des Combustibles industriels) 1001*. — Trockendest. einer Braunkohle bei verschiedenen Tempp. (Naumann) 1047. — Das Kohlenproblem in bezug auf die Nutzbarmachung des Vork. (Armstrong) 1102. — Gußformausstrichmasse aus Kohlenstoff, Kieselsäure u. Tonerde (Distelhorst) 1104*. — Bedeutung der Kokerei mit Gewinnung von Nebenprodukten (Donath) 1208. — Verbrennung u. Vergasung der Kohle auf dem Rost (Nußelt) 1209. — Verkokung der Kohle in Gaswerken (Napier) 1284. — Selbstentzündlichkeit der Kohlen (Nübling etc.) 1285.

Reinigung von Paraffin (Allgemeine Gesellschaft für Chem. Ind.) 351*. — Verwertung von Braunkohlen zur Montanwachsgewinnung (Matthiae) 593. — Dichten der kalten u. heißen Fraktionen der festen Petroleumparaffine (Rakunin etc.) 1000. — Schwitzen des Petrolparaffins (Lach) 1209. — Gewinnung der Nebenprodd. aus Gasen der trockenen Dest. von Kohle, Holz, Torf u. dgl. (Brunck) 199*.

Rkk. von Petroleumkohlenwasserstoffen in Dampfform (Rittman) 190. — Einw. von Schwefel auf Vaseline (Paul) 191. — Lichtempfindlichkeit der Petrolasphalte (Gödrich) 191. — Gasolin aus schweren Petroleumölen (Ellis etc.) 534. — Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen, wie Erdöl u. dgl. (Bergius etc.) 647*. — Unters. von Naphtha aus Argentinien (Rakusin) 685. — Unters. von Naphtha aus Südbolivia (Rakusin) 685. — Verf. u. Vorrichtung zur Gewinnung der Asphaltbasen aus Rohöl oder Rohölanteilen (Forward) 688*. — Oxydation von Erdölprodd. (Schreyer etc.) 775. — Gleichgewichtsbeziehungen unter den aromat. KW-stoffen, die beim Cracking-Prozeß des Petroleums gewonnen werden (Rittman etc.) 861. — Thermale Rkk. von aromat. KW-stoffen in Dampfform (Rittman etc.) 861. — Verwertung von aromat. KW-stoffen, welche aus Petroleum bei dem sogenannten „Crackingprozeß“ entstehen (Rittman) 861. — Ursachen der Bildung des natürlichen Petroleums (Tschitschibabin) 921. — Ggw. von Benzolhomologen in den hochsiedenden Destillaten des Petroleums (Brooks etc.) 1000. — Benzin, seine Gewinnung, Beschaffenheit u. Lagerung (Strache) 1209. — Teerfarben u. das Hallsche Verf. zur Herst. von Gasolin aus Gasöl (Chandler) 1209. — Zus. der festen KW-stoffe des Erdöls, des Paraffins u. Ceresins (Marcusson) 1285. — Leitfähigkeit u. elektr. Erregbarkeit von Benzin, Benzol u. ähnlichen feuergefährlichen Flüss. (Holde) 1285.

Naphthalin u. seine Verwendung als Treibmittel (Bruhn) 396.

Chem. Kohleteerindustrie (Pratt) 533. — Prüfung des Stahlwerksteers (Wagner) 685. — Verhütung der Koksbildung in der Teerdestillation (Melamid etc.) 816*. — Aufarbeiten der Abfallschwefelsäure aus der Teeröl- oder Erdölreinigung

(Still) 1048*. — Einw. von Schwefel auf Olefine unter Druck (Friedmann) 1285.
Ausscheiden von Schwefel u. Cyan aus den Destillationsgasen von Steinkohlen (Ciselet etc.) 40*. — Gasnebenprodukte (Tutwiler) 82. — Gewinnung der Nebenprodd. der Gaswerke (Tutwiler) 83. — Beseitigung von CO aus Gasgemischen mit Hilfe von Kupferoxydulverbb. (Badische) 275*. — Auswaschung des Benzols u. seiner Homologen nebst Naphthalin aus von Ammoniak befreiten Koksofengasen (Hirzel) 351*. — Reinigung von rohen Leucht- u. Heizgasen von H_2S u. NH_3 u. a. (Bergfeld) 537*. — Nebenprodd. aus Gasen von Brennstoffen (Otto & Co.) 647*. — Gaswasser von vertikalen Retorten (Kropf) 1047. — Wärmeleitfähigkeit des Leuchtgases (Lohmann) 1209.
Ältere Beleuchtungsarten (Müller) 813.
Heizungs- u. Stickstoffproblem nach dem Kriege (Donath) 723; (Besemfelder) 723. — Abhitzeverwertung in Gaswerken u. ihre Anwendung auf die Futtermittelgewinnung aus Küchenabfällen (Nübling) 813. — Heizpatrone mit schichtenweise angeordneten Heizmassen (Lang) 814*. — Brenzliche Veränderung des Luftstaubes an Heizkörperflächen, deren Wärmegrad unter 100° liegt (Nußbaum) 1102. — Entstehen brenzlicher Prodd. bei Tempp unter 80°? (Recknagel) 1103; (Nußbaum) 1103.

Sprengstoffe, Zündwaren, Explosionen.

Initialzündungen u. Sprengstoffe (Claessen) 240*. — Sicherung chem. Arbeitsvorgänge mit feuergefährlichen Flüss. gegen Verbrennungs- u. Explosionsgefahr (Hüneke) 534. — Sprengstoffe (Steppes) 817*. — Sprengstoff zu Initialzündungen (Stähler) 817*. — Zündmittel für das Sprengverfahren mittels flüss. Luft (Assel) 862. — Russ. Gewehrpatronen mit Explosivgeschossen (Rassow) 862. — Rauchloses u. stabiles Pulver mit niedriger Verbrennungstemp. (Spica) 958*. — Unters. von Fliegerbrandbomben u. Maßnahmen bei Fliegerangriffen mit Brandbomben (Wellenstein) 1000. — Über Explosionen, Schießmittel u. Sprengstoffe (Bamberger) 1047. — Bombe mit erstickenden Gasen (Issoglio) 1103. — Über Explosivstoffe (Vitali) 1103. — Flüssige Luft zu Sprengzwecken (Diederichs) 1286.

Leder und Gerberei.

Depeptisation bei der Lederbldg. (Moeller) 39. — Kaliabwässer u. Lederfabrikation (Dunbar) 122. — Verzieren von Leder (United Shoe Machinery Company) 199*. — Vorbereitung von Blößen u. Rohfellen zum Abstoßen des Narbens (Röhm) 199*. — Herst. wasserdichten u. farbbeständigen, mit Anilinfarben gefärbten Leders (Neuhoff) 199*. — Ersatz der Kotbeizen in der Lederindustrie (Paessler) 238. — Theorie der Lederbldg. (Fahrion) 348. — Kaliabwässer u. Lederindustrie (Moeller) 348. — Kunstleder, Dichtungsmaterial u. ähnliche Erzeugnisse (Klaesi) 648*. — Herst. von durch Unterlagen verstärkten Bakterienhäuten zwecks Gewinnung von Kunstleder o. dgl. (Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. Auergesellschaft) 724*. — Gerbende Stoffe (Badische) 865*. — Anteil der Chemie an der Entwicklung der Lederfabrikation (Jettmar) 955. — Imprägnieren von Leder- oder Textiltreibriemen (Heublein) 957*. — Lederunterss. (Veitch etc.) 1209. — Imprägnieren u. Einfetten von mit Chromformiat gegerbtem Leder (Wolff) 1288*.
Künstliche Gerbstoffe (Paessler) 723. — Wrkg. von Oxysäuren auf Chromgerbung (Procter etc.) 1209.

Verschiedenes.

Verarbeitung der Aufschließprodd. von Tierkadavern u. dgl. (Sommermeyer) 197*. — Übermalungen bei Ölgemälden o. dgl. (Faber) 352*. — Abfallprodd. (Rohland) 494. 641. — Spirituslacke, Polituren etc. (Chem. Fabrik Flörsheim, H. Noerdlinger) 724*. — Formmasse aus Lehm, Graphit etc. (Goos) 866*. — Lösen von Kesselstein u. Rost (Eisener etc.) 1212*. — Bronzen vom Machu Picchu (Mathewson) 1286.

Patente.

Seite 39. 83. 122. 191. 238. 271. 317. 349. 396. 447. 494. 534. 594. 643. 685. 724. 775. 813. 862. 913. 955. 1001. 1048. 1103. 1210. 1286.

Bibliographie.

399. 448. 538. 818. 866. 958. 1002.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol (*nur für Äthylalkohol*).
a. unsymmetrisch.
absol. absolut.
Ä. oder Ae. Äther (*nur für Äthyläther*).
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
At.-Gew. Atomgewicht.
AZ. Acetylzahl.
Best. Bestimmung.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
bzgl. bezüglich.
bezw. beziehungsweise.
ca. zirka.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
$D.^{16}$ Spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}_4$ Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwickelung.
EZ. Esterzahl.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heiß.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoz.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
$Kp._{760}$ Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff.
konz. konzentriert.
korr. korrigiert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
opt.-akt. optisch-aktiv.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent.
‰ Promille.
%ig. prozentig.
‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
rac. racemisch.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
SZ. Säurezahl.
Stde. Stunde.
Stdn. Stunden.
Temp. Temperatur.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter d. Mikroskop
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
VZ. Verseifungszahl.
W. Wasser.
w. warm.
Wrkg. Wirkung.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B. Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schlußzitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet: (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

Nr. 13. 1916. Bd. 1.
S. 539—594. 29. März.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. **A. Hesse.**
Stellvertr. Redakteur: Dr. E. Förster.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter: Dr. E. ALEFELD in Leipzig. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Tirschenreuth i. Bayern. — Dr. P. BORINSKI in Berlin. — Dr. G. BUGGE in Leipzig. — Dr. H. BUSCH in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. A. BYK in Charlottenburg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Prof. Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. W. M. FISCHER in Riga. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. E. FRÖHLICH in Riga. — Dr. C. GRIMME in Hamburg. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. M. GUGGENHEIM in Grenzach (i. Baden). — Dr. J. HELLE in New York. — Dr. K. HENLE in Rudolstadt. — Dr. F. HÖHN in Berlin. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. ELISE JUNG in Adlershof b. Berlin. — Dr. M. KEMPE in Berlin-Wilmersdorf. — Reg.-Rat Dr. MAI in Berlin. — Prof. Dr. J. MEYER in Breslau. — Dr. M. PFLÜCKE in Nowawes bei Potsdam. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Dr. O. RIESSER in Frankfurt a. M. — Dr. P. RONA in Berlin. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. H. SCHÖNFELD in Berlin-Wilmersdorf. — Prof. Dr. L. SPIEGEL in Charlottenburg. — Dr. H. STEINHORST in Aussig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Schierstein a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

87. Jahrgang (5. Folge. 20. Jahrgang) 1916. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 40 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Svedberg (T.), Ermittlung der geometr. Dyssymmetrie der Moleküle 539.

Schottky (W.), Therm. Elektronenemission 540.

Weber (R. H.), Magnet. Eigenschaften der Salze und anderer Verbb. der Eisengruppe 540.

Liebreich (E.), Unters. der langwelligen ultraroten Strahlen 540.

Michaud (G.) u. Tristan (J. F.), Absorptionsfilter für Infrarot von 8000 A.-E. ab 540.

Bedreag (C. G.), Radioelektr. Effekt 540.

Anorganische Chemie.

Pellaton (M.), Physikalische Konstanten des Chlors 541.

Burrell (G. A.) u. Robertson (I. W.), Dampfdrucke von SO_2 u. Stickstoffoxydul bei Tempp. unter ihren normalen Kpp. 541.

Sommer (F.) u. Pincas (H.), Reaktionsmechanismus der Azoimidsynthese aus Hydrazin und salpetriger Säure 541.

Gerlach, Einw. von gasförmigem NH_3 auf Superphosphate u. Verwendung der gewonnenen Ammoniakphosphate 543.

Pukall (W.), Wasserglas und Alkalisilicate 543.

Meloche (C. C.), Derivv. des Perceroxyds 549.

Colson (A.), Über die durch einen festen Körper, welcher in den Zustand einer gesättigten oder verd. Lsg. übergeht, entwickelte Wärme. Fall des Kochsalzes 549.

Applebey (M. P.) u. Hughes (W.), Dampfdrucke einiger gesättigten, wss. Lsgg. 550.

Grant (A. J.) u. James (C.), Verbb. der seltenen Erden 550.
Bauer (O.) u. Vogel (O.), Aluminium-Zink-Legierungen 551.
Calcagni (G.) u. Marotta (D.), Anhydrische Sulfate ($MnSO_4$ mit Li_2SO_4, Na_2SO_4 K_2SO_4 552.
Donk (A. D.), System: $PbSO_4$, H_2SO_4 u. W bei verschiedenen Tempp. 552.

Organische Chemie.

Lipp (P.), Freie organische Radikale 552.
Seibert (F. M.) u. Burrell (G. A.), Kritische Konstanten des n-Butans etc. 552.
Winkler (L. W.), Darst. wasserfreier Alkohole 553.
Aldrich (T. B.), Monoacetyltrichlortertiärbutylalkohol 553.
Frankforter (G. B.) u. Temple (S.), Gleichgewichte in Systemen, die höhere Alkohole, Wasser und Salze enthalten 553.
Kunz-Krause (H.), Kupferhaltiger Formaldehyd 554.
Mascarelli (L.) u. Sanna (G.), Isomerie der Eruca-, Brassidin- und Isoerucasäure 555.
Giua (M.), Reaktivität von Nitrogruppen in aromat. Verbb. 555.
Lederer (K.), Orthosubstituierte Xylyltellurverbb. 556. — Mesityltellurverbb. 558. — Gemischtes Bleitetraaryl 558.
Reverdin (F.) u. Lokietek (J.), m-Phenetidin und Derivv. 558.
Tsakalotos (D. E.) u. Horsch (S.), Anomalien der Zers. des Aspirins durch Wasser 559.
Bogert (M. T.) u. Plaut (E.), Synthese einiger substituierter Syringasäuren 560.
Dodge (F. D.), Isopulegolphosphinsäure 561.
Bary (P.), Lösungsgeschwindigkeit der Flüss. in Kautschuk 561.
Cruto (A.), Acenaphthenchinonarylhydrazone 562.
Bourquelot (E.) u. Aubry (A.), Wirksamkeit der anderen, im Emulsin enthaltenen Enzyme im Verlaufe der biochem. Synthese der β-Alkylglucoside durch die β-Glucosidase 563.
Pictet (A.) u. Chou (T. Q.), Einw. von Methylal auf Tetrahydropapaverin 563. — Bldg. von Pyridin- und Isochinolinbasen aus Casein 565.
Schmidt (Ernst), Über das Scopolin 566.
Deleanu (N. T.), Hydrolyse der Eiweißstoffe pflanzlichen Ursprungs unter dem Einfluß des Papains 566.

Physiologische Chemie.

Cutolo (A.), Chem. Zus. der Frucht von Anona Cherimolia Mill 567.
Maio (C. di), Chem. Zus. der Herbstblätter des Maulbeerbaumes 567.
Fales (H. A.) u. Nelson (J. M.), Einw. von Kochsalz auf die Invertasewirkung 567.
Gregersen (J. P.), Antiseptische Wrkg. des Magensaftes 568.
Jansen (B. C. P.), Rolle der Leber bei der Bildung von Harnstoff auf Kosten von Aminosalzen 568. — Umkehrbarkeit der Harnstoffbildung in der Leber 568.
Wechselmann (W.), Reaktionslos verlaufende intravenöse Milchzuckerinjektionen 568.
Rahn (O.), Einfluß der Temp. und der Gifte auf Enzymwirkung, Gärung und Wachstum 569.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Krombholz (E.), Keimzählung mittels flüss. Nährböden. Kolititerverfahren 570.
Lichtenstein (S.), Herst. des Blutnährbodens 570.
Guggenheimer (R.), Hefenwasserpeptonagar als Ersatz für Fleischwasserpeptonagar 570.
Coupin (H.), Gärungsvermögen der Meerwasserbakterien 570.
Bartram (H. E.), Einfluß natürlicher niedriger Temp. auf gewisse Pilze und Bakterien 571.
Coons (G. H.), Faktoren, die beim Wachstum und der Pyknidienbildung von Plenodomus fuscomaculans beteiligt sind 571.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Riemer u. Endres, Chem. Sterilisationsverf. für Trinkwasser 572.
Heuß (R.), Einw. von Desinfektionsmitteln auf Pech 572.
Krug (O.) u. Schätzlein (C.), 1915er Moste der Pfalz 572.
Röhmann (F.), Nährwert des Vollkornbrotes 572.
Deuss (J. J. B.), Stengelgehalt im Javatee und über das Kosten von Tee 573.
Fendler (G.) u. Stüber (W.), Berliner Kuchengebäck 573.
Kappeller (G.) u. Gottfried (A.), Zus. und Beurteilung von Bouillonwürfeln 573.

Medizinische Chemie.

Wiszniewska (J.), Antiphenolserum 574.
Bulling (A.), Hautdesinfektion und Wundbehandlung mit Joddämpfen nach Junggengel 574.
Rosenberg (M.), Indicanämie und Hyperindicanämie bei Nierenkranken etc. 574.
Fränkel (S.) u. Fürer (E.), Chemotherapie des Krebses 575.
Weise (E.), Abderhaldensche Reaktion 575.
Arnold, Blutveränderungen bei der Tiefenbestrahlung maligner Tumoren 576.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 576.
Mannich (C.) u. Schirmer (F.), Abetolpillen 577.

Agrikulturchemie.

Russell (E. J.), Ernteerzeugung 577.
Niklewski (B.), Einfluß der Verteilung von stickstoffhaltigen Düngemitteln und Stroh im Boden auf die Pflanzenproduktion 577.

Reitmair (O.) u. Alexander (T.), Talbotschlacke als Düngemittel 578.
Rost (E.), Physiologie und Toxikologie des Eosins 578.
Schanz (F.), Eosinfärbung der Futtergerste 578.

Mineralogische und geologische Chemie.

Liesegang (R. E.), Malachit 578.
Schoenflies (A.), Krystallstruktur 579.
Beutell (A.) u. Lorenz (F.), Synthese von Speiskobalt und Löllingit 579.
Leitmeier (H.), Tonmineral Montmorillonit und das Tonerdephosphat Planerit 580.
Means (A. H.), Mineralvorkommen im Tintic Distrikt, Utah 581.
Wittich (E.), Salzlager am Ojo de Liebre an der Westküste von Niedercalifornien 581.
Becker (A.) u. Jannasch (P.), Radioaktive und chem. Analyse der Uranpechblende von Joachimsthal 581.

Analytische Chemie.

Grindley (H. S.), Slater (M. E.), Eckstein (H. C.) u. Ross (J. C.), Best. der Aminosäuren der Futtermittel mittels der Methode von van Slyke 582.
Liebert (F.), Scheinbarer Umschlag von Indicatoren 582.
Tschermak (G.), Mögliche Fehler der Silicatanalysen und das Mischungsgesetz der alkalifreien Aluminiumaugite 583.
Bonardi (J. P.) u. James (C.), Trennung von Yttrium aus Yttriumerden 583.
Röhl (G.), Titanbestimmung in Ferrotitan 584.
Milbauer (J.), Rasche Beurteilung des sogen. Antimonglases 584.
Saillard (E.), Einw. der Kupferlösungen auf die Saccharose. Best. des Invertzuckers in Ggw. von Saccharose 584.
Schumm (O.), Zuckergehalt des Blutes unter physiolog. und patholog. Verhältnissen 585.
Holzmann (S.), Annähernde Wasserbest. in Würsten 585.
Winkelmann (H.), Verwendung und Bewertung starrer Maschinenfette in chem. Betrieben 586.
Erban (F.), Best. der Ricinussäure in Ölpräparaten 586.
Hartmann (W.), Best. der flüchtigen Säure des Weines im alkoh. Destillat 586.
Szeberényi (P.), Nachweis von Ameisensäure in Essig 586.
Folpmers (T.), Direkte Wasserbest. in Gewürzwaren 586.
Wolter, Eiweißnachweis im Harn mit der Salpeterkochprobe 587.
Mom (C. P.), Best. von Harnstoff 587.
Weyrich (P.), Nachweis von Catechu in Seidenschwarzfärbungen 587.
Sacher (J. F.), Best. des Säuregrades oder Alkaligehaltes organischer Farbstofflösungen 587.
Pereira (A. C.) u. Casqueiro (C.), Reinigung der Verdunstungsrückstände der Äther- und Chloroformauszüge bei dem forensischen Nachweis der Alkaloide 588.
Bohrisch (P.) u. Kürschner (F.), Gehaltsbest. der Opiumtinktur 588.
Graefe (E.), Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt 588.
Gary (M.), Asphaltprüfung 589.
Langer (A.), Kautschukähnliche Massen 589.
Eisen-Elarsontabletten 589.
Fischer (B.), Ausfall der Wassermannschen Reaktion bei Verwendung größerer Serummengen 589.

Technische Chemie.

Dunbar (W. P.), Abwasserreinigung 590.
Dafert (F. W.) u. Uhl (A.), Nutzbarmachung des Harnstickstoffs auf industriellem Wege 590.
Dralle (R.), Gewinnung von Ammoniumsulfat und Teer aus den Generatorgasen der Glasfabriken 590.
Frank (A.) u. Caro (N.), Geschichte des Kalkstickstoffs 590.
Arndt (K.), Geschichte des Kalkstickstoffs 590.
Rohland (P.), Adsorptionsfähigkeit der Tone, Kaoline, Talke 590.
Rieke (R.) u. Steger (W.), Einfluß des Tonerde-Kieselsäureverhältnisses auf das Verhalten von Porzellanglasuren 591.
Rodt (V.), Verhalten von Portlandzementmörteln in verschiedenen Salzlösungen 591.
Heyer, Zerstörung von Beton durch H_2S 591.
Krumbhaar, Widerstandsfähigkeit neuerer Emaillen und Lacke gegenüber chemischen Agenzien 592.
Marcusson (J.) u. Meyerheim (G.), Die in den Fetten vorkommenden Sterine und ihr Verhalten beim Hydrieren 592.
Hamburger (L.), Hydrogenisation von Ölen 592.
Boes (J.) u. Weyland (H.), Seifenpräparate mit Rohrzuckerzusatz 593.
Halle (E. K.), Färberei 593.
Erban (F.), Herst. und Anwendung von Küpenfarbstoffen 593.
Matthiae (R.), Verwertung von Braunkohlen zur Montanwachsgewinnung 593.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Präparate für Indigogärungsküpe 594*.
Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Gewinnung und Wiederbelebung von Entfärbungskohle großer Entfärbungskraft 594*.
Näher (W.) u. Nöding (M.), Wasserstoffgas aus Eisen und Wasserdampf 594*.
Torfentgasung Stauber, Ammoniak 594*.
Beatty (W. A.), Herst. organischer Säureanhydride 594*.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Lack aus Polymerisationsprodd. organischer Vinylester 594*.

Namenregister.

Aldrich, T. B. 553.
Alexander, T. 578.
Applebey, M. P. 550.
Arndt, K. 590.
Arnold 576.
Aubry, A. 563.
Bartram, H. E. 571.
Bauer, O. 551.
Bary, P. 561.
Beatty, W. A. 594.
Becker, A. 581.
Bedreag, C. G. 540.
Beutell, A. 579.
Boes, J. 593.
Bogert, M. T. 560.
Bohrisch, P. 588.
Bonardi, J. P. 583.
Bourquelot, E. 563.
Bulling, A. 574.
Burrell, G. A. 541. 552.
Calcagni, G. 552.
Caro, N. 590.
Casqueiro, C. 588.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 594.
Chou, T. Q. 563. 565.
Colson, A. 549.
Coons, G. H. 571.
Coupin, H. 570.
Cruto, A. 562.
Cutolo, A. 567.
Dafert, F. W. 590.
Deleanu, N. T. 566.
Deuss, J. J. B. 573.
Dodge, F. D. 561.
Donk, A. D. 552.
Dralle, R. 590.
Dunbar, W. P. 590.
Eckstein, H. C. 582.
Endres 572.
Erban, F. 586. 593.
Fales, H. A. 567.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 594.
Fendler, G. 573.
Fischer, B. 589.
Folpmers, T. 586.
Frankforter, G. B. 553.
Fränkel, S. 575.
Frank, A. 590.
Fürer, E. 575.
Gary, M. 589.
Gerlach 543.
Giua, M. 555.
Gottfried, A. 573.
Graefe, E. 588.
Grant, A. J. 550.
Gregersen, J. P. 568.
Grindley, H. S. 582.
Guggenheimer, R. 570.
Halle, E. K. 593.
Hamburger, L. 592.
Hartmann, W. 586.
Heuß, R. 572.
Heyer 591.
Holzmann, S. 585.
Horsch, S. 559.
Hughes, W. 550.
James, C. 550. 583.
Jannasch, P. 581.
Jansen, B. C. P. 568.
Kappeller, G. 573.
Krombholz, E. 570.
Krug, R. 572.
Krumbhaar 592.
Kürschner, F. 588.
Kunz-Krause, H. 554.
Langer, A. 589.
Lederer, K. 556. 558.
Leitmeier, H. 580.
Lichtenstein, S. 570.
Liebert, F. 582.
Liebreich, E. 540.
Liesegang, R. E. 579.
Lipp, P. 552.
Lokietek, J. 558.
Lorenz, F. 579.
Maio, C. di 567.
Mannich, C. 577.
Marcusson, J. 592.
Marotta, D. 552.
Mascarelli, L. 555.
Matthiae, R. 593.
Means, A. H. 581.
Meloche, C. C. 549.
Meyerheim, G. 592.
Michaud, G. 540.
Milbauer, J. 584.
Mom, C. P. 587.
Näher, W. 594.
Nelson, J. M. 567.
Niklewski, B. 577.
Nöding, M. 594.
Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion 594.
Pellaton, M. 541.
Pereira, A. C. 588.
Pictet, A. 563. 565.
Pincas, H. 541.
Plaut, E. 560.
Pukall, W. 543.
Rahn, O. 569.
Reitmair, O. 578.
Reverdin, F. 558.
Rieke, R. 591.
Riemer 572.
Robertson, I. W. 541.
Röhl, G. 584.
Röhmann, F. 572.
Rodt, V. 591.
Rohland, P. 590.
Rosenberg, M. 574.
Roß, J. C. 582.
Rost, E. 578.
Russell, E. J. 577.
Sacher, J. F. 587.
Saillard, E. 584.
Sanna, G. 555.
Schätzlein, C. 572.
Schanz, F. 578.
Schirmer, F. 577.
Schmidt, E. 566.
Schoenflies, A. 579.
Schottky, W. 540.
Schumm, O. 585.
Seibert, F. M. 552.
Slater, M. E. 582.
Sommer, F. 541.
Steger, W. 591.
Stüber, W. 573.
Svedberg, T. 539.
Szeberényi, P. 586.
Temple, S. 553.
Torfentgasung Stauber 594.
Tristan, J. F. 540.
Tsakalotos, D. E. 559.
Tschermak, G. 583.
Uhl, A. 590.
Vogel, O. 551.
Weber, R. H. 540.
Wechselmann, W. 568.
Weise, E. 575.
Weyland, H. 593.
Weyrich, P. 587.
Winkelmann, H. 586.
Winkler, L. W. 552.
Wiszniewska, J. 574.
Wittich, E. 581.
Wolter 587.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

9. März 1916.

17g, 2. P. 31330. **Atmosphärische Luft**, Verfahren zur Trennung — oder anderer Gasgemische in ihre Bestandteile: Raoul Pierre Pictet, Paris. 1/7. 1913.

26a, 10. M. 53924. **Wasser- oder Ölgas**, Verfahren zur Erzeugung von — oder beider Gase gleichzeitig in horizontalen Gasretorten. André Le Morvan, Rubaix, Nord. 13/10. 1913.

Klasse:

30h, 2. B. 76510. **Vitaminhaltige Substanzen**, Verfahren zur Isolierung wirksamer Stoffe aus — und aus Organextrakten. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. 24/3. 1914.

40a, 46. St. 19671. **Platin**, Verfahren zur Gewinnung von — und Begleitmetallen aus platinarmen Erzen. Berthold Streit, Düsseldorf. 25/3. 1914.

Schwefelkies-Vorarbeiter.

Für unsere Schwefelkies-Abteilung rotierender Öfen suchen **tüchtige Vorarbeiter.** Einreichung von Zeugnissen. Angabe der Gehaltsansprüche u. Familienstandes erb.

Wloclawcker Sulfit-Cellulose-Fabrik (235)
I. & M. Cassirer, Berlin W, Augsburgerstr. 54.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Die Konstitution des Benzols.
Entwurf zur Stereochemie der aromatischen Verbindungen
von **Dr. J. Lindner**
(Privatdozent und Assistent an der Univ. Czernowitz).

24 Seiten gross-8 mit 19 Abbildungen. Preis 1 Mark.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Prof. Dr. Hesse, Berlin.

02-22 STD ECO
8 032919 996824
www.colibrisystem.com

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 063577131